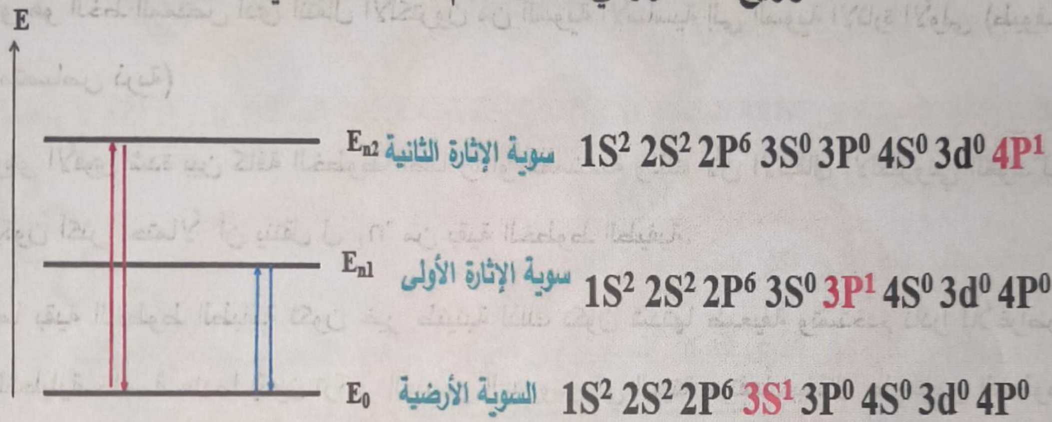
طرائق الامتصاص والإصدار الذرية

سويات الطاقة الالكترونية الذرية والطيوف الذرية

سويات الطاقة الالكترونية الذرية هي تغيير توزيع الالكترونات السطحية على المدارات الالكترونية للذرة تبعاً للطاقة الممتصة وهي سويات بسيطة غير مركبة ينتقل الالكترون السطحي من سوية أدنى إلى سوية أعلى ويعود عندما يزول سبب الإثارة محرراً الطاقة الممتصة على هيئة إشعاع كهرطيسي بطول موجة محدد يتغير تبعاً لطاقة السوية.

مثال: كيف يتولد طيف الامتصاص والإصدار الذري للصوديوم Z=11

التوزيع الالكتروني للصوديوم يكتب كما يلي:



- عندما يتعرض البخار الذري للصوديوم لإشعاع كهرطيسي واقع في المجالين (UV–VIS) ينتقل الالكترون السطحي $3S^1$ إلى المدار $3P^0$ فيصبح $3P^1$ وتنتقل الذرة إلى حالة إثارة الكترونية أولى.
- عندما يزول سبب الإثارة يعود الالكترون إلى السوية الأساسية (الأكثر استقرار) محرراً الطاقة الممتصة على هيئة إشعاع كهرطيسي طول موجته λ_1=589nm ويطلق عليه بالخط الطيفي الطنيني (الرنيني) (طيف الإصدار).

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\ .\ \upsilon = \frac{h.C}{\lambda_1}$$

- إذا تعرضت ذرة الصوديوم لإشعاع كهرطيسي آخر بطاقة أعلى يمكن أن ينتقل الالكترون لسطحي $3S^1$ إلى المدار $4P^0$ فيصبح $4P^1$ وتنتقل الذرة إلى حالة إثارة الكترونية ثانية.

❖ عندما يزول سبب الإثارة يعود الالكترون إلى السوية الأساسية (سوية الاستقرار) محرراً الطاقة الممتصة على هيئة إشعاع طول موجته λ_2=330nm ويطلق عليه بالخط الطيفي غير الطنيني (غير الرنينية).

$$\Delta E = E_2 - E_0 = h \cdot \upsilon = \frac{h \cdot C}{\lambda_2}$$

الخط الطيفي الطنيني (الرنيني):

هو الخط الصادر لدى عودة الالكترون من الاثارة الالكترونية الأولى إلى السوية الأساسية (طيوف إصدار ذرية).

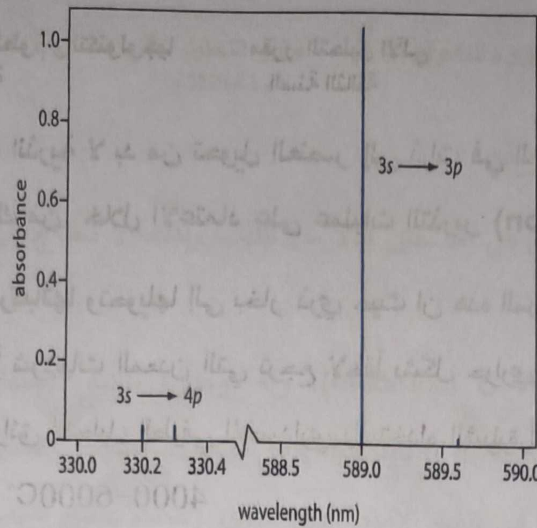
أو هو الخط الممتص لدى انتقال الالكترون من السوية الأساسية إلى السوية الاثارة الأولى (طيوف امتصاص ذرية)

وهو الأقوى شدة بين كافة الخطوط الصادرة أو الممتصة وذلك لأن الانتقال الالكتروني المولد له يكون أكثر احتمالاً "أن ينتقل ل n_1" من بقية الخطوط الطيفية.

أما بقية الخطوط الطيفية تكون غير طنينية لذلك تكون شدتها ضعيفة وتستخدم نادراً للأغراض التحليلية خاصة عندما يكون تركيز العنصر المدروس في العينة مرتفعاً. بشكل عام تؤمن الخطوط الطيفية غير الطنينية مجالات خطية أوسع وبتراكيز مرتفعة.

ملاحظات:

1- نلاحظ من شكل الخط الطيفي لذرة الصوديوم أن شدة الخط الطيفي 589nm أكبر بكثير من شدة الخط الطيفي 330nm وهذا بدوره يرجح الأهمية التحليلية للخط 589nm مقارنة بالخط 330nm. وبالتالي حساسية الطريقة الطيفية (امتصاصية، إصدارية) المعتمدة على الخط الطيفي الطنيني أكبر بـ 100 مرة من الخط الطيفي غير الطنيني.

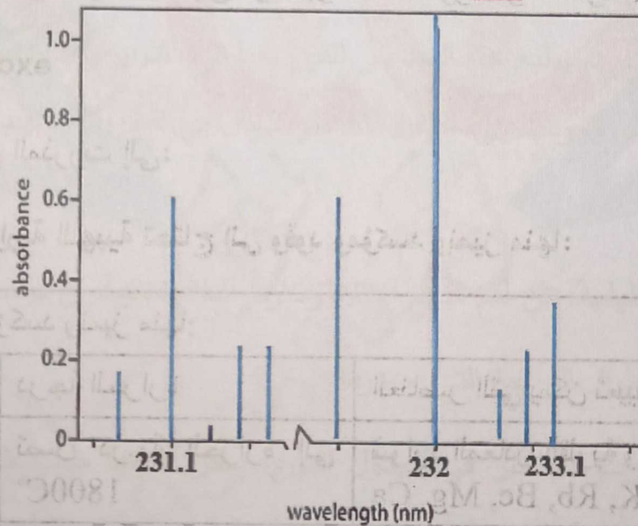


2. نلاحظ أن خط الطيفين ضئيل جداً وبالتالي يشغلان حيزاً محدوداً على محور طول الموجة لذلك يطلق عليهما بالطيوف الخطية. لذلك تكون انتقائية طرائق الامتصاص والإصدار الذرية أفضل بكثير من نظائرها الجزيئية.

3. بالإثارة الطيفية إن الطاقة المقدمة h . υ تكون مساوية للطاقة الصادرة h . υ لأنه لا يحصل ضياع بالطيوف الذرية.

بالانتقال إلى ذرة أخرى أكثر تعقيداً مثل النيكل:

لندرس طيف الإصدار الذري للنيكل الصادر من مصباح الكاتود الأجوف لعنصر النيكل:



نلاحظ بالانتقال من ذرة Na إلى ذرة Ni ازدياد عدد الخطوط الطيفية المميزة للذرة وذلك لزيادة عدد الالكترونات في الطبقة السطحية التي تعرضت إليها لكن يبقى خطاً مميزاً وهو 232nm أكبر بكثير من الخطوط الأخرى وهو الخط الطيفي الطنيني للنيكل.

للحصول على الطيوف الذرية لا بد من تحويل العنصر إلى ذرات في الحالة الغازية (بخار ذري) ويمكن الوصول إلى ذلك من خلال الاعتماد على عمليات التذرير (atomization) التالية:

1. صهر المعادن أو مركباتها وتحويلها إلى بخار ذري حيث ان هذه المركبات تنصهر على شكل صهارة ثم تتفكك محرراً شرجبات المعدن التي ترجع لاحقاً بشكل حراري إلى ذرات (بخار ذري). وتعتمد هذه الطريقة بطرائق التحليل الطيفي الاصداري باستخدام الشرارة أو القوس الكهربائي حيث تصل درجة الحرارة إلى 4000–6000C°

2. الارجاع الحراري باللهب:

حيث تكون العناصر على شكل شوارد في المحلول ويرذذ المحلول باللهب، فتمر الشوارد بتدرج حراري محدد وترجع إلى ذراتها وذلك لأن اللهب وسط مرجع قوي غني بالجذور الحرة وفيض من الالكترونات، لذلك تتم عملية الارجاع بسهولة وبالتالي نحصل على لهب غني بالبخار الذري.

مما نستنتج أن أي مطيافية ذرية تتم وفق العمليتين:

1.التذرير atomization:

تحويل شوارد العنصر المراد تعينه إلى ذرات بواسطة المذررات والمقصود بالمذرر: شعلة.

2. الإثارة excition

أولاً: التذرير تقسم المذررات إلى:

1.المذررات الحرارية اللهبية تحتاج إلى وقود ومؤكسد ونميز منها:

اللهب يحتاج إلى وقود ومؤكسد ونميز منها:		
وقود- مؤكسد	درجة الحرارة	العناصر التي يمكن تعيينها
شعلة الغاز المنزلي – هواء	تصل درجة الحرارة إلى 1800C°	شوارد المعادن القلوية والقلوية الترابية: Li, Na, K, Rb, Be, Mg, Ca
شعلة استيلين – هواء	تتراوح درجة حرارتها (2200-2400)C°	العناصر الانتقالية مثل: Fe, Co, Mn, Cu, Zn, Pb, Bi
شعلة استيلين – N_2O	تتراوح درجة حرارتها (2800-3000) C°	العناصر صعبة التذرير والإثارة مثل Al, Si, Ti, V, Mo, W

2- المذررات الكهروحرارية:

ويستخدم التيار الكهربائي في التسخين بدلاً من اللهب ولذلك لا نحتاج إلى وقود ولا إلى مؤكسد. ولها عدة أنواع:

الشرر الكهربائي(electrical SPARK): وله نوعين: بالتيار المتناوب-وبالتيار المستمر.

القوس الكهربائي: (electrical bracket)وله نوعين: بالتيار المتناوب-وبالتيار المستمر.

الفرن الغرافيتي: المعتمد في تقنية الامتصاص الذري (النظام عديم اللهب) تجري عملية التذرير في حيز مغلق وجو خامل.

ثانياً الإثارة: منابع الإثارة المعتمدة في المطيافيات الذرية:

1.منابع الإثارة اللهبية: هي نفسها المذررات الحرارية التي تم الحديث عنها. نلاحظ أن المذررات اللهبية هي نفسها مصادر إثارة لهبية أي نفس العناصر يمكن أن تذرر (تتحول شواردها إلى ذرات في لهب ما) يمكن إثارتها في نفس اللهب. أي أن اللهب يستخدم لعملية التذرير والاثارة وهي ميزة ايجابية في كافة طرائق الإصدار الذري الحراري.

2. منابع الإثارة الكهرحرارية:

- القوس والشرر الكهربائي تستطيع هذه المصادر القيام بعمليتي التذرير والإثارة مباشرة من الأملاح الصلبة دون الحاجة إلى تحويلها إلى محاليل كما هو الحال في المذررات اللهبية.
- الفرن الغرافيتي

3. منابع الإثارة الطيفية: من أهم منابع الإثارة وأكثرها انتقائية حيث أن ذرات العنصر الواحد يمتص الطاقة من الأطوال الموجية التي يصدرها.

ملاحظة 1: جميع ذرات العناصر في الجدول الدوري يمكن إثارتها طيفياً شريطة أن يتعرض بخارها الذري إلى أحد أطوال الموجية التي تصدرها خاصة الخط الطيفي الطنيني.

ملاحظة 2: جميع منابع الإثارة الحرارية الطيفية تحتاج إلى تذرير لذلك يجب تحويل شوارد العناصر إلى ذرات أولاً قبل تعريضها للإشعاع الكهرطيسي.

مثال: ذرات الحديد تصدر عند إثارتها الخط الطيفي الطنيني 248nm وبالمقابل إذا سقط نفس الخط على ذرات الحديد فإنها تمتص منه ما يتناسب مع تركيز ذرات الحديد.



Atomic Absorption Spectroscopy

Flame Atomic Absorption Spectroscopy:

- When metals are exposed to heat, they absorb light that emit from the source.
- Each metal absorbs light at a characteristic frequency. For example:

Metal	Zn	Fe	Cu	Ca	Na
λ (nm)	214	248	325	423	589

University of Zakho — *Chemistry Department*

العوامل المؤثرة على شدة وعدد الخطوط الطيفية الذرية

1. طاقة منبع الإثارة: كلما زادت طاقة المنبع زادت شدة وعدد الخطوط الطيفية.

مثال 1: عدد الخطوط الطيفية الذرية للصوديوم في اللهب العادي أقل بكثير مما هي عليه في الشرر أو القوس الكهربائية.

مثال 2: كثافة وشدة الخطوط الطيفية لذرة ما أثيرت حراريا تتعلق مباشرة بدرجة حرارة اللهب. فعدد وشدة الخطوط الطيفية الناجمة عن شعلة غاز منزلي – هواء أقل بكثير من شعلة استلين – هواء.

2. زمن مكوث البخار الذري للعينة في مصدر الإثارة:

كلما زاد زمن المكوث زادت شدة الخطوط الصادرة أو الممتصة.

مثال: في مطيافية الامتصاص الذري نظام اللهب لا يتجاوز زمن المكوث 10^{-3} sec لذلك تكون حساسية الطريقة منخفضة من مرتبة mg/L لكن بالانتقال إلى نظام الفرن الغرافيتي حيث تتم عمليتي التذرير والامتصاص في حيز مغلق وخامل لذلك يزداد زمن المكوث وبالتالي تزداد فعالية الامتصاص وتزداد حساسية الطريقة حوالي 1000مرة لتصبح من مرتبة µg/L.

3. احتمال الانتقال الالكتروني الذي يخضع لقواعد الاختيار:

كلما كان الاحتمال الانتقال الالكتروني كبيراً كان الخط الطيفي المتولد عنه أكثر شدة وكانت الطريقة أكثر حساسية وتكون الانتقالات الالكترونية المولدة للخطوط الطيفية الطنينية هي أكثر احتمالاً لذلك تكون الأكثر شدة.

مثال: في ذرة الصوديوم: الانتقال المولد للخط الطيفي الطنيني للصوديوم 589nm أكثر احتمالاً بـ 100 مرة من الانتقال الالكتروني المولد للخط الطيفي 330nm لذلك تكون حساسية الطريقة باعتماد الخط الأول أكبر بـ 100 مرة.

طرائق التحليل الطيفي الذري (المطيافيات الذرية)

1.طرائق الامتصاص الذري

عندما تمتص الذرات الطاقة من الإشعاع الكهرطيسي الساقط عليها بطاقة مناسبة.

مثال: تقنية الامتصاص الذري Atomic Absoption Spectroscopy (AAS)

2. طرائق الإصدار الذري Atomic Emission Spectroscopy (AES)

وتقوم على مقدرة الذرات المثارة على اصدار الاشعاع الكهرطيسي ولها نوعان:

a. طرائق الإصدار الذري الحراري وتقسم إلى: 1.اللهبية 2. الكهرحرارية

b. طريقة الإصدار الذري الطيفي: هنا منبع الإثارة هو الإشعاع الكهرطيسي

مطيافية الامتصاص الذري

هي طريقة تحليلية كمية تستخدم لتعيين الذرات المعدنية تقوم الطريقة على تسجيل طيف الامتصاص الذري للعنصر المدروس بدلالة تركيزه حيث يرتبط الطيف المذكور بالتركيز وفق قانون بيير-لامبرت:

$$A = K.\, l.\, C$$

حيث: **K: <u>معامل الامتصاص الذري</u>** عبارة عن قرينة كيفية ذرية تميز عنصر عن آخر تتعلق بدرجة الحرارة وطبيعة العنصر ولا تتعلق بالتركيز.

وهو يمثل امتصاصية مول واحد من الذرة المعينة عندما توضع في لهب عرضه Lcm.

L: طول شق الحراق والمساوي إلى عرض اللهب ويتراوح ما بين:

10cm من أجل الحراق المعتمد في شعلة استيلين – هواء.

6cm من أجل الحراق المعتمد في شعلة استيلين – N_2O.

C: تركيز العنصر المدروس.

ABS: الامتصاصية.

ميزات مطيافية الامتصاص الذري

تعد من أهم طرائق التحليل الطيفي على الاطلاق: لأنها تنفرد بميزتين أساسيتين:

1. الحساسية العالية:

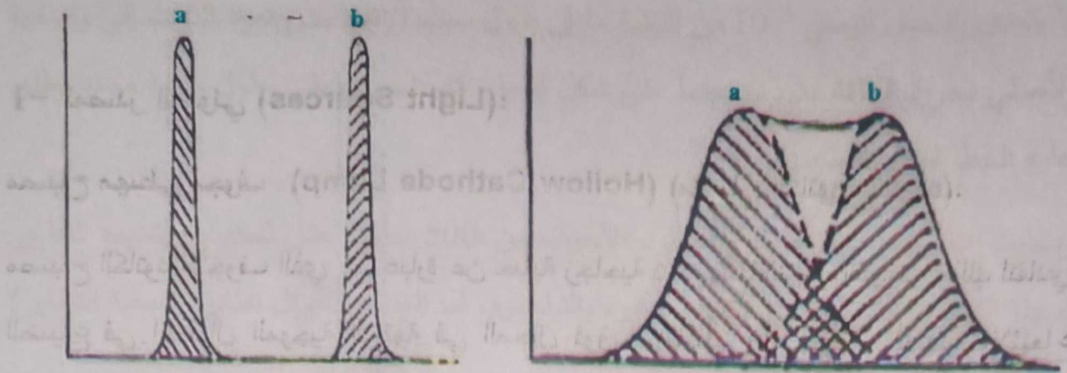
وتتراوح قيمة معامل الامتصاص الذري ما بين (10^7 – 10^9) أي أكبر من معامل الامتصاص الجزيئي (الذي لا تتجاوز أكبر قيمة له 10^5)من 10^2 – 10^4 مرة. وباعتبار أن معامل الامتصاص الذري يدخل في ميل العلاقة الخطية بين التركيز والإشارة التحليلية فيجب أن يكون الميل كبير وبالتالي الحساسية عالية

$$A= K. I. C$$

كما أن طول مسار الأشعة الكهرطيسية في مطيافية الامتصاص الذري (عرض اللهب L) أكبر ب (10–5) مرات من طول مسار الأشعة (سماكة الخلية) في مطيافية الامتصاص الجزيئي وهذا بدوره يؤدي لزيادة الميل وبالتالي زيادة الحساسية.

2. الانتقائية:

وتعني إمكانية تعيين عنصر ما على خلفية معقدة جداً دون الحاجة إلى عمليات الفصل وذلك لأن لكل عنصر منبع ضوئي خاص به (مصباح الكاتود الأجوف) يصدر الخط الطيفي الطنيني العائد لهذا العنصر دون سواه، ونادراً ما يتساوى خطان طيفيان طنينيان عائدان لعنصرين مختلفين في حين أن مطيافية الامتصاصية الجزيئي (UV–VIS)لا تملك سوى منبعين ضوئيين.



a : الطيف الامتصاص الجزيني لمعقد الحديد مع التيوسيانات 480 nm
b : الطيف الامتصاص الجزيني لمعقد الكوبالت مع التيوسيانات 622nm

a : الخط الطيفي الطنيني للحديد 284.3nm
b : الخط الطيفي الطنيني للصوديوم 589.6nm

آلية العمل في تقنية الامتصاص الذري:

يتألف الجهاز من الاقسام الرئيسية الآتية:

1- المصدر الضوئي (Light Sources)

2- وحدة التذرية (Atomization Unit)

3. موحد طول الموجة(Monochrometer)

4- الكاشف (Detector)

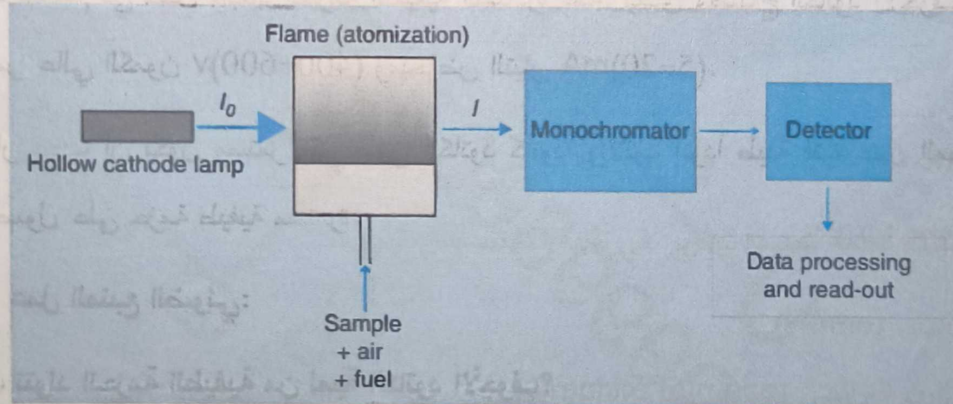


Figure 9.1 *Principle of flame atomic absorption spectrometry*

1- المصدر الضوئي (Light Sources):

مصباح مهبطي مجوف (Hollow Cathode Lamp) (مصباح الكاتود الأجوف):

مصباح الكاتود الأجوف الذي هو عبارة عن حبابة زجاجية تتقدمها نافذة من الكوارتز وذلك لتفادي الضياع في الأطوال الموجية الواقعة في المجال فوق البنفسجي لأن الزجاج يمتص الإشعاع الكهرطيسي في حين أن الكوارتز لا يمتص.

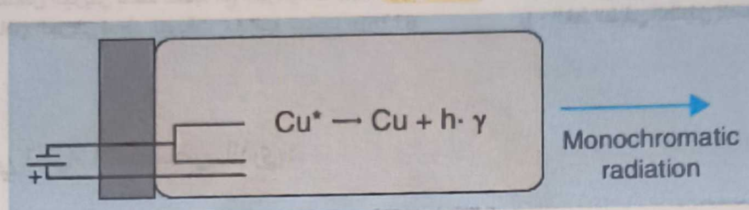


Figure 9.2 Schematic view of the hollow cathode lamp

يملأ المصباح بغاز خامل (الأرغون – النيون) تحت ضغط مخلخل (1–3)mmHg بداخله كاتود (مهبط) على شكل أسطوانة جوفاء مصنعة من مادة العنصر المراد تعيينه العالي النقاوة.

وإلى جانب الكاتود يوجد آنود (مصعد) من التنغستن على شكل سلك عادي. ويكون الكاتود مجوفاً وذلك للتحكم في شكل وأبعاد الحزمة الطيفية الصادرة عنه. يغذي مصباح الكاتود الأجوف تيار مستمر عالي الكمون v(400–600) ومنخفض التيار mA(5–20).

والتيار يجب أن يكون مستمر لكي يبقى الكاتود كاتوداً والآنود آنوداً طيلة فترة عمل المصباح والحصول على حزمة طيفية مستمرة.

آلية عمل المنبع الضوئي:

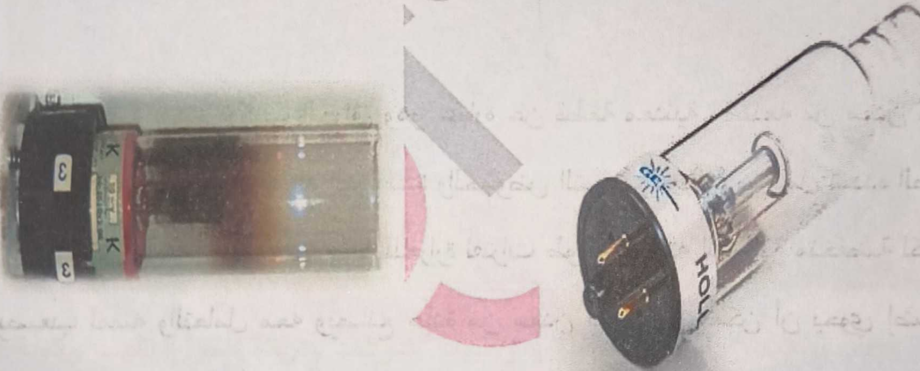
كيف تتولد الحزمة الطيفية من لمبة الكاتود الأجوف؟

لدى تزويد المصباح بالتيار المستمر المناسب يحدث انفراغ للغاز الخامل داخل المصباح (يتحول إلى شظايا ناقلة) متحولاً إلى شوارد موجبة وسالبة تتجه الشوارد الموجبة بطاقة هائلة إلى سطح الكاتود الأجوف وتصدم ذراته فتقلعها من مواقعها في الشبكة المعدنية وتثيرها حرارياً.

لا يتعدى الفاصل الزمني 10^{-3} من الثانية ما إن يزول سبب الإثارة حتى تعود الذرات إلى وضعها الأصلي محررة الطاقة التي اكتسبتها على شكل إشعاع كهرطيسي خطي بطول موجة محدد نطلق عليه الخط الطيفي الطنيني.

ويتفاوت العمر الزمني لمصباح الكاتود الأجوف من 500 ساعة عمل للعناصر شديدة التطاير (سهلة التطاير) كالزئبق والزرنيخ والسيلينيوم والتيليريوم. أما العناصر الأقل تطايراً (صعبة التطاير) تصل إلى 3000 ساعة عمل.

ويتآكل الكاتود بمرور الزمن وينتهي عمره الزمني ذلك بسبب امتزاز الغاز الخامل على سطح معدن الكاتود وأيضاً بسبب تشكل الطبقات المترسبة من المعدن على الزجاج مما يؤدي إلى قصر عمر المصباح، وهذه الظاهرة تحصل أثناء التشغيل المديد وكذلك أثناء التخزين المديد لذلك ينصح بتشغيل المصابيح المخزنة ساعة على الأقل شهرياً.



2. وحدة التذرية:

يوجد ثلاثة أنظمة معتمدة للتذرير في تقنية الامتصاص الذري:

- ✓ نظام اللهب (Flame)
- ✓ نظام الفرن الغرافيتي (Graphite Furnace)
- ✓ نظام مولد الهيدريد (Hydride Generation)
- ✓ تقنية البخار البارد (Cold Vapor Technique)

أولاً نظام اللهب: يتألف من حجرة الترذيذ – الحراق – اللهب

❖ **حجرة الترذيذ:**

يوجد في مقدمة حجرة الترذيذ المسدم (المرذاذ) الذي يحول العينة إلى رذاذ ناعم الذي يتصل بالأنبوب الشعري المخصص لشفط العينة، وعلى جانبي المسدم من اليسار يوجد فتحتين لدخول المؤكسد (هواء أو N_2O) والوقود، وفي مقدمة المسدم يوجد قطعة زجاجية معكوفة تسمى (glass) تصدم بها القطرات مباشرة لدى اندفاعها من المسدم فتتجزأ إلى قطرات ناعمة جداً تمتزج بالمؤكسد والوقود. أما القطرات الكبيرة فتلتحم وتخرج من فتحة الحجرة السفلية إلى المصرف المخصص.

ويندفع السائل عبر المسدم إلى حجرة الترذيذ بفعل الخلخلة التي يحدثها تيار المؤكسد المضغوط داخل الحجرة والقادم مضخة خاصة بضغط يقارب 40 torr. ثم يمتزج سديم العينة بالمؤكسد والوقود مشكلاً مزيجاً غازياً متجانساً قابل للاشتعال يندفع من شق الحراق.

❖ **الحراق:**

على فتحة حجرة الترذيذ يتم تركيب الحراق وهو عبارة عن قطعة معدنية مصنعة من معدن مقاوم الكيماويات لكي لا يتآكل بسبب المواد المؤكسدة والحموض التي تمر عبرها ومعامل تمدده الطولي منخفض لكي لا يتغير أبعاده أثناء تعرضه للحرارة لفترات طويلة وسعته الحرارية منخفضة لكي لا يسخن ويصعب لمسه والتعامل معه ويصنع عادة من معدن التيتانيوم ويمكن أن يحوي إضافات من السيلكون وذلك لكي تبقى أبعاد شق الحراق ثابتة طيلة فترة عمل الحراق.

يدخل السديم الغازي إلى شق الحراق ويشتعل معطياً اللهب المطلوب.

❖ **اللهب**

يقتصر دور اللهب بتقنية الامتصاص الذري على إنجاز عملية التذرير فقط (تحويل الشوارد إلى ذرات قبل وصولها إلى الحزمة الطيفية القادمة من المنبع والمارة من اللهب على ارتفاع محدد.

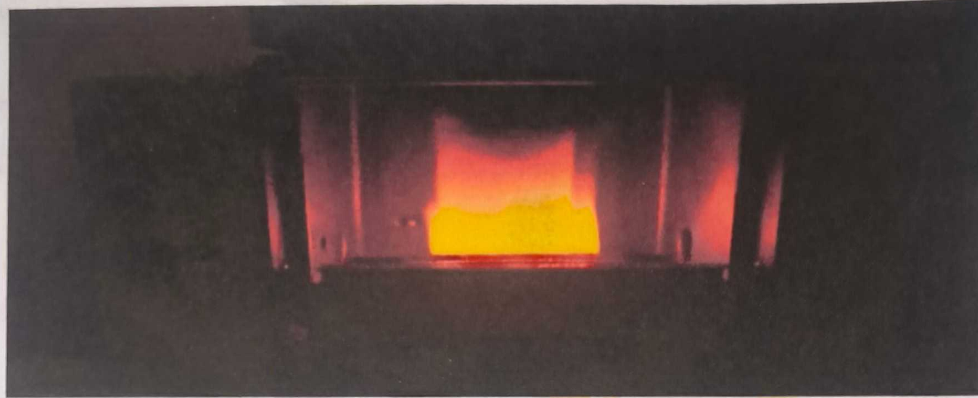
حيث تتدرج الشعلة بدرجة حرارة من الأدنى في الأسفل إلى الأعلى في المركز ثم الأدنى بأعلى اللهب.

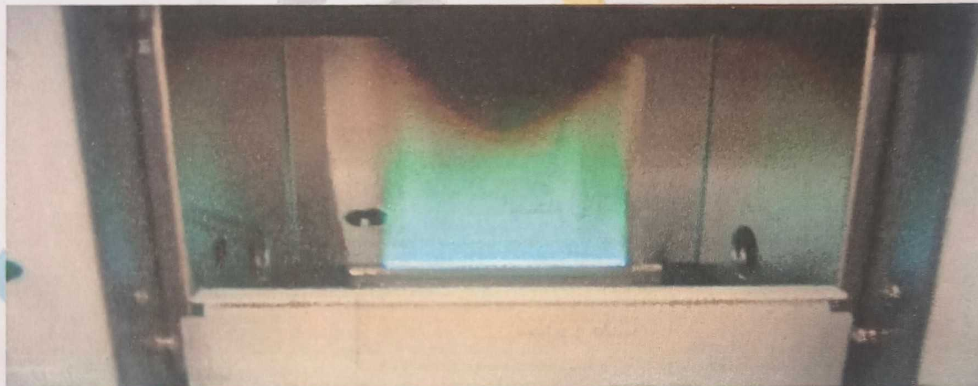
تشكل الشعلة وسط مفتوح للهواء الجوي وفعال جداً لذلك تجري فيها العديد من التفاعلات الثانوية ويتشكل العديد من الجذور بعضها مؤكسد وبعضها الاخر مرجع.

ولذلك نميز بين شعلتين:

شعلة مؤكسدة: يكون فيها تدفق الوقود أقل من تدفق الغاز المؤكسد (ضاربة للون البنفسجي).

شعلة مرجعة: يكون فيها تدفق الوقود أكبر من تدفق الغاز المؤكسد (ضاربة للون الأصفر).





يوجد حراقان مشتعلان حسب نوع الوقود وطبيعة المؤكسد ودرجة الحرارة اللهب وكمية استهلاك الوقود:

لهب (air + acetylene) درجة حرارته القصوى 2400C° ويستهلك تقريباً ما بين 2.5 – 2 lit/min وقود.

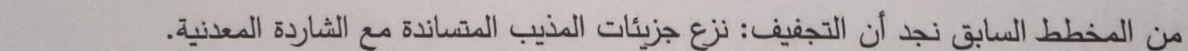
لهب (N_2O + acetylene) درجة حرارته القصوى 3000C° ويستهلك تقريباً ما بين 12 lit/min وقود.

يبين المخطط التالي أهم المراحل التي تمر بها شوارد العنصر حتى تصبح جاهزة للامتصاص:

يبين المخطط التالي أهم المراحل التي تمر بها شوارد العنصر حتى تصبح جاهزة للامتصاص:

التجفيف
التبخير
التذرير

المحلول M^{+n}
الترذيذ
سديم رطب
التجفيف
سديم جاف
التبخير
بخار المادة
التذرير
التذرير (دون المرور ببخار المادة)
ذرات حرة M^0
جزيئات
تفكك
ارتباط
شوارد
تشرد
تذرير
امتصاص ذري (اشارة تحليلية)
ذرات مشوشة -شوارد وجذور حرة مشوشة



من المخطط السابق نجد أن التجفيف: نزع جزيئات المذيب المتساندة مع الشاردة المعدنية.

مثال: في المحاليل المائية توجد الشوارد المعدنية على شكل معقدات هيدراتية المرتبطة فيها جزيئات الماء. مثل: $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$، $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$

3. موحد طول الموجة (monochromator)

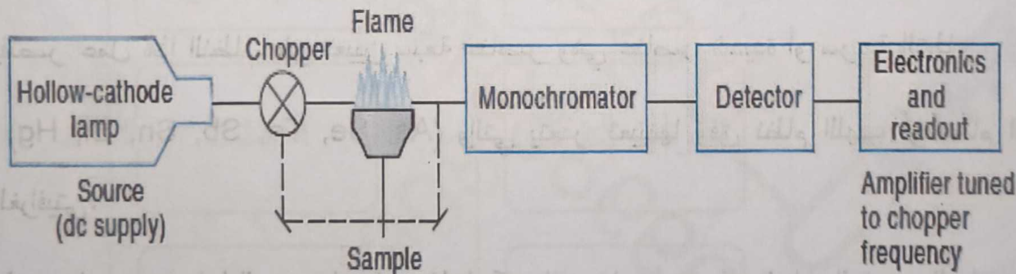
تتجه الحزمة الطيفية النافذة من اللهب إلى موحد طول الموجة والذي مهمته:

- تحليل الضوء المركب إلى الأطوال الموجية التي يتألف منها.
- عزل الخط الطيفي المطلوب وهو من المكونات الأساسية في كافة الأجهزة الطيفية لأن قانون بيير-لامبرت المعتمد سواء في الامتصاصية الجزيئية أو الذرية يشترط وحدانية طول الموجة. أي لا يجوز تعيين المادة سواء كانت ذرات أو جزيئات أن تمتص أكثر من طول موجة وهو أحد أساب حيود قانون بيير لامبيرت عن الخطية.

وموحد طول الموجة المعتمد في هذه التقنية عبارة عن شبكة انعراج (محزوز الحيود) فائقة القدرة على التفريق تسمح شبكة الانعراج بمرور الخط الطيفي الطنيني العائد للعنصر دون سواه وذلك لتجنب أي تداخل تسببه الأطوال الموجية المرافقة للخط الطيفي الطنيني للعنصر المراد تعيينه أو التي يكون مصدرها العنصر نفسه في معظم الأحيان

4. الكاشف:

تتجه الحزمة الطيفية النافذة من الموحد اللوني إلى الكاشف، والكاشف عبارة عن خلية كهرضوئية فائقة الحساسية عندما يسقط الضوء على صفيحتها الحساسة يتحرض في دارتها تيار كهربائي شدته تتناسب مع شدة الحزمة الطيفية التى ولدته.

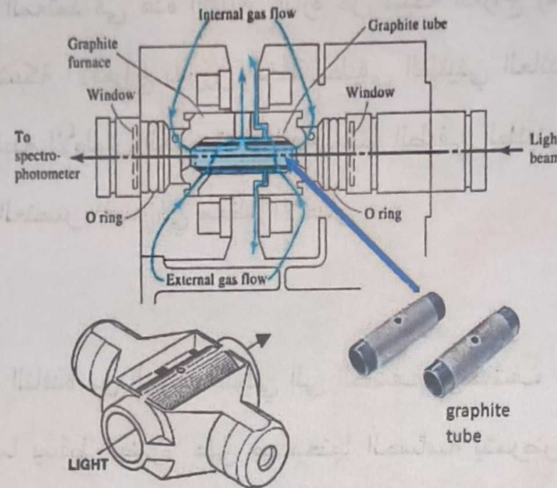


ثانياً: نظام عديم اللهب Flameless أو الفرن الغرافيتي (Graphite Furnace):

يستخدم التيار الكهربائي في التسخين والتذرير بدلاً من اللهب. في هذه الطريقة يوضع مقدار ضئيل من العينة في أنبوب كربون (غرافيت).

تسخن الخلية كهرحرارياً بسلسلة من الفواصل الزمنية المتدرجة. خلال عملية التسخين تسخن العينة أولاً للتجفيف والتخلص من المذيب. بعدئذ ترفع درجة الحرارة لنزع المواد العضوية. يُتبع ذلك بازدياد سريع جداً إلى درجة حرارة عالية، عندئذ تُثار الذرات الحرة ضمن حزمة الضوء ومن ثم تقاس الامتصاصية.

تسمح مطيافية الامتصاص الذري الكهرحراري بتحليل حجوم صغيرة من العينات ضمن الجهاز بشكل مباشر. وهذا مفيد في الحالات السريرية بشكل خاص حيث تتوفر حجوم محددة من العينات. وهذه الطريقة هي الطريقة المفضلة لتحديد الرصاص في عينات الدم.



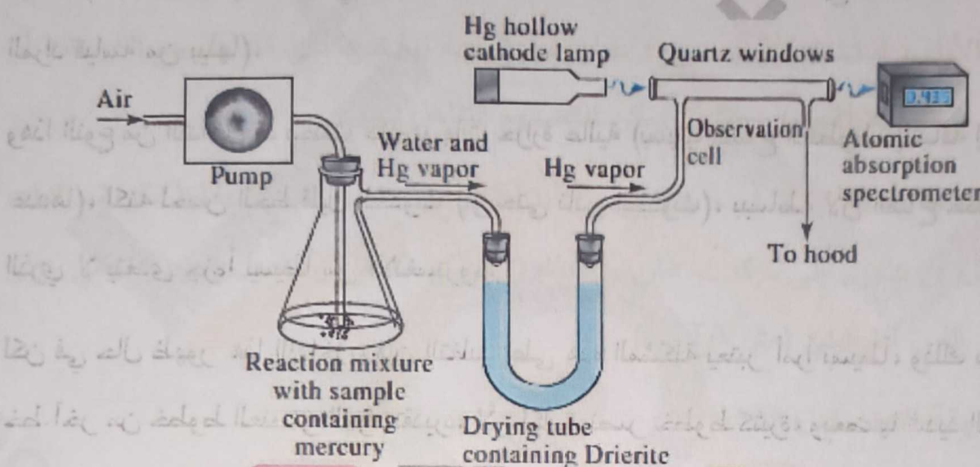
ثالثاً: نظام مولد الهيدرات:

يقتصر عمل هذا النظام على تعيين سبعة عناصر وهي عناصر شديدة أو سريعة التطاير (As, Se, Te, Sb, Sn, Bi, Hg) والتي يتعذر تعيينها وفق نظام اللهب أو نظام الفرن الغرافيتي.

ولتعيينها: يتم تحويلها إلى هيدرات في مفاعل كيميائي خاص يمر فيه شوارد العنصر المراد تعيينه والمادة المرجعة $NaBH_4$ والوسط الحمضي المعتمد HCl ويساق الهيدريد للعنصر المتولد في المفاعل بتيار من غاز خامل إلى داخل أنبوبة من الكوارتز والتي تكون متوضعة فوق اللهب وتمر الحزمة الطيفية العائدة للعنصر بداخلها.

رابعاً: تقنية البخار البارد (Cold Vapor Technique):

يولد بخار ذري للزئبق عند درجة حرارة الغرفة باستخدام مرجع قوي مثل كلوريد القصديري ويدخل البخار ضمن خلية بخار متموضعة ضمن نطاق الحزمة الضوئية للمصباح تنظف الخلية بغاز ما قبل إدخال العينة التالية



التداخلات المحتملة في مطيافية الامتصاص الذري

- **تداخلات كيميائية**
  - تكون مركبات قليلة التطاير
  - توازنات التفكك
  - التأين في اللهب
- **تداخلات طيفية**
  - تداخل بين الخطوط الذرية
  - التشتت
  - الطيف الجزيئي

أولاً: التداخلات الطيفية

1- تداخل بين الخطوط الذرية

وهو تداخل ينشأ نتيجة لوجود خطوط لعناصر من العينة ومكوناتها تتداخل مع خط العنصر المراد قياسه (لها نفس الطول الموجي، أو أن ال monochromator لا يستطيع فصل خط العنصر المراد قياسه من بينها).

وهذا النوع من التداخل قد يحدث عند درجات حرارة عالية (بسبب اتساع الخطوط، إضافة إلى زيادة عددها)، لكنه لحسن الحظ قليل الحدوث (أو حتى نادر الحدوث)، ببساطة لأن اتساع خط الطيف الذري لا يتعدى جزءاً بسيطاً من الانغستروم.

لكن في حال ظهور هذا التداخل، فإن التغلب على هذه المشكلة يعتبر أمراً بسيطاً، وذلك باستخدام خط آخر من خطوط العنصر المراد تقديره، لأن لكل عنصر خطوط كثيرة، وبعضها شديد الحساسية والاحتمالية، من الممكن استخدام إحداها.

2- التشتت

عندما لا تكون حرارة اللهب كافية لتحويل كافة المكونات إلى ذرات، حيث أن وجود جسيمات صلبة في طريق الشعاع تؤدي إلى تشتت الشعاع، مما ينشأ عنه خطأ في قراءة قيمة الامتصاص

وتزداد هذه المشكلة في حال وجود بعض العناصر التي تكوّن أكاسيد لا تتكسر بسهولة في حرارة اللهب العادية مثل التنغستن، الزركونيوم، التيتانيوم يمكن التغلب على هذه المشكلة بضبط مكونات اللهب، واستخدام بلانك مناسب.

ثانياً: التداخلات الكيميائية

1- تكون مركبات قليلة التطاير

من الممكن أن تتفاعل بعض مكونات العينة مع العنصر المراد تقديره لتكوين مركبات قليلة التطاير، مما يجعل تفكك تلك المركبات إلى ذرات مستحيلاً عند درجات الحرارة المستخدمة.

فمثلاً عند تحليل الكالسيوم: إذا كانت العينة تحتوي على فوسفات أو كبريتات، فإن الكالسيوم يتفاعل معها مكوناً $CaSO_4$ و $Ca_3(PO_4)_2$، وهي مركبات لا تتحول إلى غازات عند درجة حرارة اللهب أو الفرن الغرافيتي.

يتم التغلب على هذه المشكلة بطريقتين:

الطريقة الأولى: استخدام عامل محرر: عبارة عن شرجبة لها قدرة على التفاعل مع الكبريتات أو الفوسفات (مثل اللانتانيوم) بحيث لا يمكن للكالسيوم التفاعل معه

الطريقة الثانية باستخدام عامل حاجب (واقي): تتفاعل مع العناصر المراد تحليلها مكونة مركبات من السهل أن تتحول إلى مركبات غازية (متطايرة)، يمكن بعدها أن تتحول إلى ذرات في حرارة اللهب أو الفرن الغرافيتي (مثل EDTA).

ميزات طريقة الامتصاص الذري:

- التداخلات قليلة جداً أقل من طريقة الإصدار (الانبعاث) الذري
- لا يعتمد كثيراً على الحرارة (فالحرارة هنا فقط من أجل تحويل الشوارد المعدنية إلى ذرات حرة ولا تحتاج تحويلها إلى ذرات مثارة)
- تعاير أغلب المعادن بهذه الطريقة بحساسية عالية ضمن مجال ppb.
- صحة هذه الطريقة عالية تتراوح بين 2%± (أما الانبعاث 5%).

مساوئ طريقة الامتصاص الذري:

- تستخدم فقط لقياس تراكيز المعادن في حين تشكل بقية العناصر أكاسيد بسرعة.
- تستخدم فقط للتحليل الكمي حيث لا يستخدم إطلاقاً للتحليل الكيفي.
- طريقة مكلفة حيث تحتاج لمصباح مهبطي مجوف خاص لكل عنصر نريد معايرته.

مسألة:

حضرت ثلاث أخيذات من عينة معدنية ستيل في دوراق حجمية سعة 100ml أوزانها:

0.503, 0.481, 0.461gr ثم حضر ستاندر مشترك من عناصر: الحديد، الكروم، النيكل بالتراكيز mg/l لتعيينها في مطيافية الامتصاص الذري رسمت العلاقة الخطية بين الامتصاصية الذرية والتركيز حاسوبياً بطريقة أصغر المربعات فكانت المعادلات العائدة لكل عنصر على النحو التالي:

$y= 0.05484x$ للحديد

$y=0.08966x$ للكروم

$y=0.07541x$ للنيكل

مددت محاليل العينة 100 مرة وقيست الامتصاصيات الذرية لعنصر النيكل فكانت على النحو التالي: 0.3369, 0.3805, 0.3532 ولم نتمكن من تعيين الكروم في هذه المحاليل لذلك مددت 10 مرات أخرى وقيست امتصاصيات عنصر الكروم فكانت على التوالي: 0.05909, 0.05532, 0.05406 ولم نمكن من قياس امتصاصيات الحديد حتى في هذه المحاليل والمطلوب:

1- احسب تراكيز كل من النيكل والكروم في محاليل الأخيذات الأصلية بواحدات M, g/L, mg/l.

2- ثم احسب النسبة المئوية للعنصرين في الأخيذات المذكورة.

3- احسب وسطي النسبة المئوية لكل من العناصر المذكورة في العينة.

4- لماذا لم نتمكن من تعيين الحديد في رأيك؟ وإذا كانت العينة مؤلفة من العناصر الثلاثة فقط فما هي نسبة الحديد فيها دون الحاجة إلى تحليلها.

5- لماذا تم تحضير ستاندر مشترك؟

الطلب الأول:

<u>أولاً: حساب تركيز عنصر النيكل.</u>

a: 0.503, 0.481, 0.461gr

A: 0.3805, 0.3532, 0.3369

مددت العينة 100 مرة وبالتالي n=100 عدد مرات التمديد

حجم الدورق الذي حلت فيه العينة V=100ml.

نحسب تركيز النيكل في كل أخيذة من معادلة الخط البياني y= 0.07541x

<u>تركيز الأخيذة الأولى</u>

$$C_1=\frac{A}{m}=\frac{0.3369}{0.07541}=4.4675mg/l$$

التركيز الأصلي $C_1 = 4.4675 \times 100 = 446.75$ mg/L

$C_1 = 446.75 \% 1000 = 446.75 \times 10^{-3}$ g/L

$C_1 = 446.75 \times 10^{-3} \% 58.96 = 7.5771 \times 10^{-3}$ M

$$C_{ppm}=\frac{C_{mg/l} * v * n}{a}=\frac{4.4675 * 100 * 100}{0.461}$$

$C_{ppm} = 96908.89$

$C_1\% = C_{ppm} \times 10^{-4} = 9.6908\%$

<u>تركيز الأخيذة الثانية</u>

$$C_2=\frac{A}{m}=\frac{0.3532}{0.07541}=4.6837mg/l$$

التركيز الأصلي $C_2 = 4.6837 \times 100 = 468.37$ mg/L

$C_2 = 468.37 \% 1000 = 468.37 \times 10^{-3}$ g/L

$C_2 = 468.37 \times 10^{-3} \% 58.96 = 7.9438 \times 10^{-3}$ M

$$C_{ppm}=\frac{C_{mg/l} * v * n}{a}=\frac{4.6837 * 100 * 100}{0.481}$$

$C_{ppm} = 97374.22$

$C_2\% = C_{ppm} \times 10^{-4} = 9.7374\%$

<u>تركيز الأخيذة الثالثة</u>

$$C_3=\frac{A}{m}=\frac{0.3805}{0.07541}=5.0457mg/l$$

التركيز الأصلي $C_3 = 5.0457 \times 100 = 504.57$ mg/L

$C_3 = 504.57 \% 1000 = 504.57 \times 10^{-3}$ g/L

$C_3 = 504.57 \times 10^{-3} \% 58.96 = 8.5578 \times 10^{-3}$ M

$$C_{ppm}=\frac{C_{mg/l}*v*n}{a}=\frac{5.0457*100*100}{0.503}$$

$C_{ppm} = 100312.120$

$C_3\% = C_{ppm} \times 10^{-4} = 10.0312\%$

<u>ثانياً: حساب تركيز عنصر الكروم.</u>

a: 0.503, 0.481, 0.461gr

A: 0.05909, 0.05532, 0.05406

مددت العينة $n_1=100$ ثم مددت مرة أخرى $n_2=10$ بالتالي عدد مرات التمديد الكلية

n=100 ×10=1000

حجم الدورق الذي حلت فيه العينة V=100ml.

نحسب تركيز النيكل في كل أخيذة من معادلة الخط البياني y= 0.08966x

<u>تركيز الأخيذة الأولى</u>

$$C_1=\frac{A}{m}=\frac{0.05406}{0.08966}=0.6029mg/l$$

التركيز الأصلي $C_1 = 0.6029 \times 1000 = 602.9$ mg/L

$C_1 = 602.9\% 1000 = 602.9 \times 10^{-3}$ g/L

$C_1 = 602.9 \times 10^{-3} \% 52 = 1.1594 \times 10^{-3}$ M

$$C_{ppm}=\frac{C_{mg/l}*v*n}{a}=\frac{0.6029*100*1000}{0.461}$$

$C_{ppm} = 130780.911$

$C_1\% = C_{ppm} \times 10^{-4} = 13.0780\%$

تركيز الأخيذة الثانية

$$C_2 = \frac{A}{m} = \frac{0.05532}{0.08966} = 0.6169 mg/l$$

التركيز الأصلي $C_2 = 0.6169 \times 1000 = 616.9$ mg/L

$C_2 = 616.9 \% 1000 = 616.9 \times 10^{-3}$ g/L

$C_2 = 616.9 \times 10^{-3} \% 52 = 1.1863 \times 10^{-3}$ M

$$C_{ppm} = \frac{C_{mg/l} * v * n}{a} = \frac{0.6169 * 100 * 1000}{0.481}$$

$C_{ppm} = 128253.63$

$C_2\% = C_{ppm} \times 10^{-4} = 12.8253\%$

تركيز الأخيذة الثالثة

$$C_3 = \frac{A}{m} = \frac{0.05909}{0.08966} = 0.6590 mg/l$$

التركيز الأصلي $C_3 = 0.659 \times 1000 = 659$mg/L

$C_3 = 659\% 1000 = 659 \times 10^{-3}$ g/L

$C_3 = 659 \times 10^{-3} \% 52 = 1.2673 \times 10^{-3}$ M

$$C_{ppm} = \frac{C_{mg/l} * v * n}{a} = \frac{0.6590 * 100 * 1000}{0.503}$$

$C_{ppm} = 131013.91$

$C_3\% = C_{ppm} \times 10^{-4} = 13.1013\%$

الطلب الثاني:

وسطي النسبة المئوية لعنصر النيكل:

$$C\% = \frac{\sum C\%}{3}$$

$$C\% = \frac{9.6908\% + 9.7374\% + 10.0312\%}{3} = 9.8198\%$$

وسطي النسبة المئوية لعنصر الكروم:

$$C\% = \frac{13.0780\% + 12.8253\% + 13.1013\%}{3} = 13.0015\%$$

الطلب الثالث:

بسبب ارتفاع تركيز الحديد في العينات حيث يلزمنا عدد مرات تمديد أكبر وهذا يصاحب حدوث أخطاء محتملة أكبر أثناء التمديد ودقة أقل في القياس.

بما أنه ذكر أنه لا يوجد غير ثلاث عناصر وبالتالي تكون نسبة الحديد.

$$C\%_{Fe} = 100 - (C\%_{Ni} + C\%_{Cr})$$

$$C\%_{Fe} = 100 - (9.8198 + 13.0015)$$

$$C\%_{Fe} = 77.1787\%$$

الطلب الرابع:

من أجل مجانسة خلفية الستاندرات مع خلفية العينات.

نحسب وسطي التركيز المئوي للعينة من العنصر المدروس.

حساب الانحراف المعياريSD

$$SD = (\sigma_{n-1}) = \sqrt{\frac{\sum_{i-1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

الانحراف المعياري النسبي المئوي:

$$RSD\% = \frac{SD}{\bar{x}}.100$$

الانحراف عن القيمة الوسطية :

$$\delta x = \pm t_{\alpha,k} \cdot \frac{SD}{\sqrt{n}}$$

حيث: n عدد المكررات (الأخيذات)

$t_{\alpha.K}$ معامل ستيودنت ويؤخذ من جداول خاصة حيث تتبع قيمته لكل من الاحتمال الموثوق المعتمد وقد اعتمدنا (α=0.95) وعدد درجات الحرية (K=n−1=2) وتكون هذه القيمة الجدولية في حالتنا $t_{\alpha.K}$= 4.3.

مطيافية الإصدار الذري Atomic Emission Spectroscopy (AES):

يستخدم في التحليل الكمي والكيفي للذرات المعدنية فقط.

مبدأ الطريقة:

إذا تعرض محلول مائي لملح معدني للتسخين بواسطة اللهب Flame فإن الماء يتبخر ويبقى الملح المعدني الذي سيسخن إلى درجات عالية من الحرارة بواسطة اللهب وتتحول الشوارد المعدنية إلى ذرات حرة والتي بدورها تثار وتتحرض بفعل الحرارة وتنتقل من سوية الاستقرار Ground State إلى السوية الأعلى (حالة مهيجة) Excitation State ثم لا تلبث أن تعود الذرات إلى سوية الاستقرار (الأساسية) محررة الطاقة المكتسبة على هيئة شعاع ضوئي خاص يميز كل ذرة معدنية عن غيرها فيحقق بذلك التحليل الكيفي.

وتكون شدة الشعاع الصادر عن الذرات المثارة تتناسب طرداً مع تركيز الذرات المثارة (التحليل الكمي).

يختلف مقياس الإصدار الذري باختلاف طريقة الإثارة (التحريض):

1- طريقة اللهب Flame

2- طريقة البلازما Plasma

3- طريقة كهربائية Electrical Method

أقسام جهاز الإصدار الذري:

يتكون بشكل عام من:

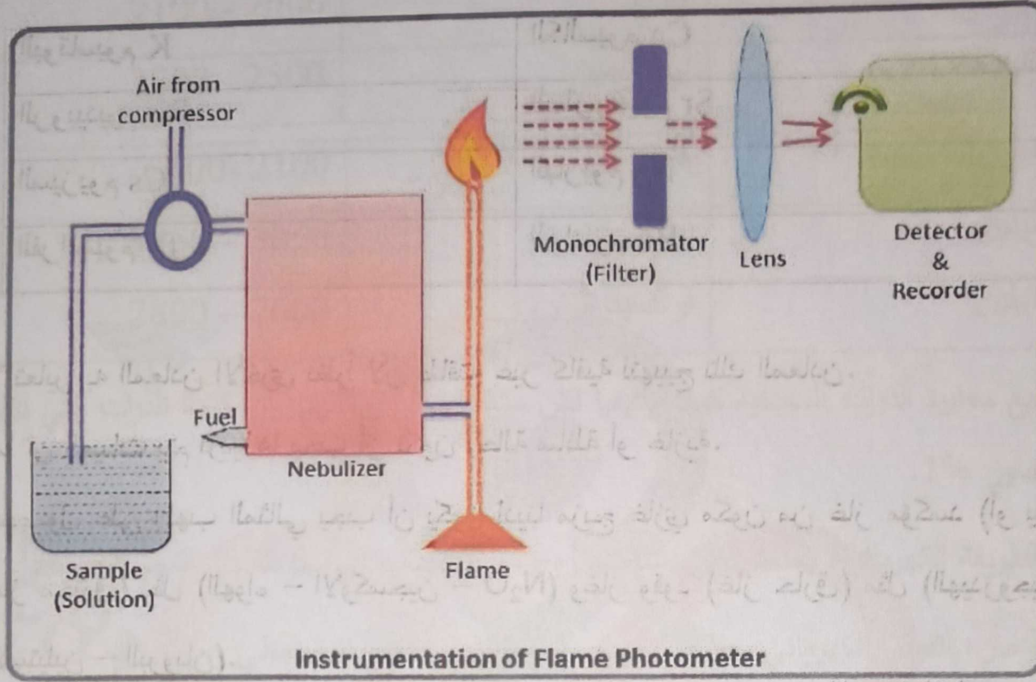
1- المرذاذ: مهمته إدخال العينة على شكل رذاذ إلى داخل مصدر الإثارة (اللهب أو البلازما أو القوس الكهربائي)

2- المولد الذري للمعدن الذي يقوم بتهيج (إثارة) الذرات سواء كان لهب أو بلازما أو قوس كهربائي.

3- موحد طول الموجة (مستفرد طول الموجة): يستخدم لتحديد طول الموجة وفصل الخط الطنيني (الرنيني) عن بقية الإشعاعات الناتجة.

4- الكاشف (المتحري): خلية كهرضوئية تحول الضوء إلى تيار كهربائي ويتم وصل الكاشف مع مضخم للتيار مما يؤدي إلى تضخيم التيار الناتج.

5- القارئ.



Instrumentation of Flame Photometer

طرق الإثارة (التحريض) في مقياس الإصدار الذري:

1- الطريقة الحرارية (اللهب):

تعتبر من الطرائق الجيدة في إثارة الذرات ولكن نظراً لأن الحرارة التي ينتجها اللهب محدودة مقارنة بباقي المصادر الأخرى فإننا لا نستطيع أن نعاير بمقياس اللهب إلا عناصر المعادن القلوية والقلوية الترابية.

المجموعة السادسة من الجدول الدوري	المجموعة السابعة من الجدول الدوري
الليثيوم Li	البيريليوم Be
الصوديوم Na	المغنزيوم Mg

البوتاسيوم K	الكالسيوم Ca
الروبيديوم Rb	السترونتيوم Sr
السيزيوم Cs	الباريوم Ba
الفرانسيوم Fr	الراديوم Ra

❖ لا تعاير به المعادن الأخرى نظراً لأن طاقته غير كافية لتهييج تلك المعادن.

❖ بما ان العينات يتم ترذيذها يجب أن تكون بحالة سائلة أو غازية.

❖ للحصول على اللهب المثالي يجب أن يكون لدينا مزيج غازي مكون من غاز مؤكسد (أو يسمى غاز محترق) مثل (الهواء – الأوكسجين – N_2O) وغاز وقود (غاز حارق) مثل (الهيدروجين – الاستيلين – البروبان).

❖ تختلف الطاقة الحرارية المقدمة من اللهب باختلاف المزيج الغازي (غاز الوقود والغاز المؤكسد) وباختلاف نسبتهما إلى بعض فلكل عنصر معدني مزيج غازي معين وبنسبة معينة تختلف من عنصر إلى آخر.

❖ بالنسبة للعناصر السهلة الاثارة مثل الصوديوم والبوتاسيوم نستخدم الهواء كغاز مؤكسد مع أي غاز وقود كالبروبان وتكون درجة الحرارة بحدود (1700-2400C̊). أما بالنسبة للعناصر صعبة الاثارة مثل الألمنيوم نستخدم غاز مؤكسد الأوكسجين أو N_2O والذي يعطي حرارة بين (2500-3100C̊).

يبين الجدول درجة الحرارة التي يعطيها كل مزيج:

الغاز الحارق	الغاز المحترق	درجة الحرارة
غاز المدينة بروبان	هواء	1700- 1900
بروبان	أوكسجين	2700 - 2800
هيدروجين	هواء	2000 - 2100
هيدروجين	أوكسجين	2500 - 2700
أستيلين	هواء	2100 -2400
أستيلين	أوكسجين	3050 – 3250
أستيلين	أوكسيد النتروز	2600 – 2800

❖ نستطيع معايرة الذرات المعدنية كمياً وكيفياً لكن مشكلة مقياس اللهب أن كمية الذرات التي تثار لا تتجاوز 1%.

2- الطريقة الكهربائية: تعتمد على استخدام زوج من الأقطاب المصنوعة من الفحم النقي جداً.

هي نوعان: القوس الكهربائي يعطي تهييج مستمر والشرر الكهربائية تعطي وميض وتصل الحرارة في الشرر الكهربائية إلى 400-8000C̊.

3- البلازما:

يتم تطبيق مجال من الأمواج الراديوية على غاز خامل غير ناقل للتيار (غالباً غاز الآرغون) مما يؤدي إلى تأين الغاز معطي الكترونات وشوراد موجبة التي تقوم بدورها بتهييج ذرات العينة.

يمكن أن تصل الحرارة المولدة في هذه الطريقة إلى أكثر أو تساوي 10000C̊ مما يعطي حساسية أكبر من استخدام اللهب.

وبالرغم من زيادة الحساسية إلا أن هذه الطريقة تؤدي إلى إثارة 5% فقط من ذرات العينة.

ميزات مقياس الطيف اللهبي:

- طريقة سهلة وسريعة وانتقائية نوعا ما ورخيصة.
- حساسيتها عالية
- يمكن تعيين أكثر من عنصر معدني بنفس الوقت لكن يتطلب شروط خاصة للجهاز.

مساوئ مقياس الطيف اللهبي:

- طريقة محدودة الاستخدام تقتصر على المعادن القلوية والقلوية الترابية.
- تحتاج لمحلول عياري دائماً.

مطيافية التألق الجزيئي (الإصدار)

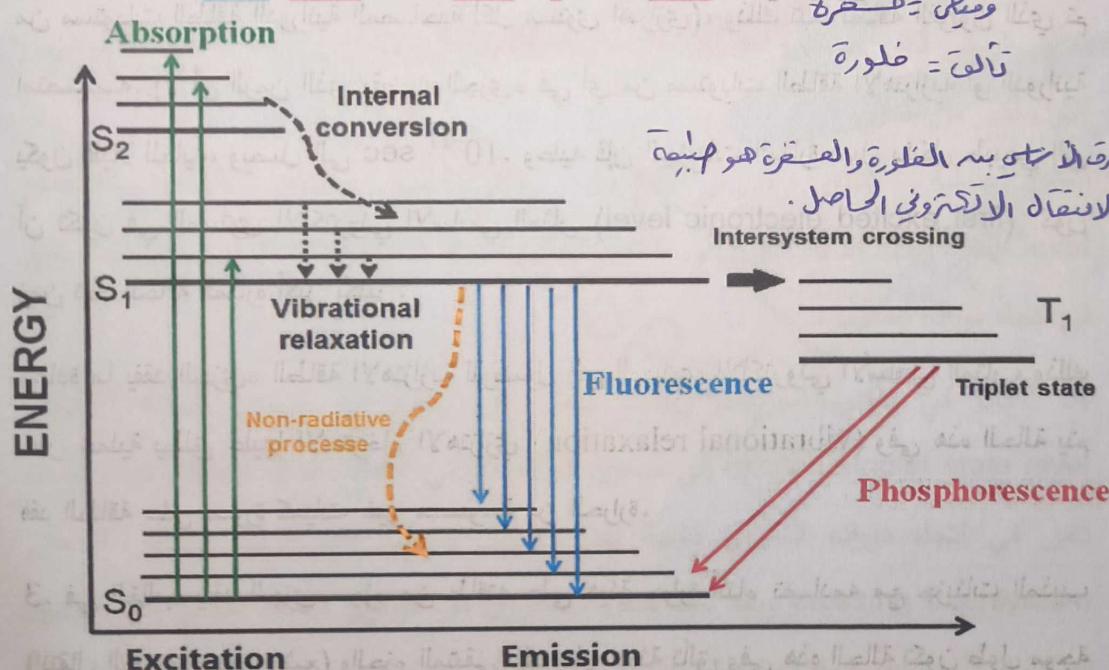
عند تسليط حزمة من الأشعة الكهرطيسية (غالباً في المجال فوق البنفسجي) على جزيئات المادة في المحلول فإن هذه الجزيئات تمتص جزء من الطاقة الإشعاعية وتصبح مثارة وتفقد الطاقة المكتسبة على هيئة أشعة مرئية.

تدعى هذه الظاهرة بالضياء وينقسم الضياء إلى نوعين التألق (الفلورة) والوميض (الفسفرة) اعتماداً على طبيعة الانتقال الالكتروني من الحالة المثارة إلى حالة الاستقرار. ويمكن استخدامها لأغراض التحليل الكمي حيث أن شدة الأشعة المنبعثة من الجزيئات المثارة تتناسب مع تركيز هذه الجزيئات في المحلول.

عندما يمتص الجزيء جزء من الطاقة الإشعاعية المسلطة عليه تنتقل الالكترونات من مستوى الطاقة الالكتروني السفلي إلى مستوى الطاقة الالكتروني الأعلى (مستوى الإثارة الأحادي الأول أو الثاني..) وهذا الانتقال الالكتروني الذي يحدث في زمن قصير جداً 10^{-15} sec يكون مصحوباً بتغيرات اهتزازية ودورانية في الجزيء الذي يدعى بالجزيء المثار، وحالة الإثارة لا تستمر إلا لمدة قصيرة 10^{-8} sec حيث يفقد الجزيء المثار الطاقة المكتسبة ويعود إلى حالة الاستقرار.

حالات فقدان الجزيئات المثارة للطاقة المكتسبة (الممتصة):

وميض = فسفرة
تألق = فلورة



1- الفرق الأساسي بين الفلورة والفسفرة هو طبيعة الانتقال الالكتروني الحاصل.

S1 ← S0 امتصاص/إثارة
S0 ← S1 فلورة (تألق)
S1 ← S2 تحول داخلي
S0 ← T1 فسفرة

يبين المخطط الآتي احتمالات الانتقالات الالكترونية المحتمل حدوثها بعد عملية إثارة الالكترونات:

1. قد تفقد الجزيئات كل الطاقة المكتسبة على هيئة تألق Fluorescence وهنا طول موجة الأشعة الممتصة تساوي طول موجة أشعة التألق وتسمى هذه الحالة التألق الرنيني Resonance Fluorescence.

2. قد يفقد الجزيء كل طاقته على هيئة حرارة أو قد تنتقل طاقته كلها إلى جزيئات أخرى أثناء التصادم وتدعى هذه الحالة بالتحول الداخلي Internal Conversion أو انطفاء التألق Fluorescence Quenching أو انتقال الكتروني غير مشع. وتحدث عملية التحول الداخلي خلال زمن وتحدث عملية التحول الداخلي خلال زمن sec (10^{-11} - 10^{-14}). وأيضاً قد تحدث حالة الاسترخاء الاهتزازي

الاسترخاء الاهتزازي (vibrational relaxation)

عندما يمتص الجزيء فوتونات ذات طاقة كافية لانتقاله إلى أحد المستويات الالكترونية المثارة، فيمكن للجزيء أن ينتقل إلى أي من مستويات الطاقة المختلفة في المستوى المثار (مستوى الطاقة الالكتروني الأساسي، مستوى الطاقة الاهتزازي الأول، مستوى الطاقة الاهتزازي الثاني، ... أو أي من مستويات الطاقة الدورانية المصاحبة لكل مستوى اهتزازي)، وذلك تبعاً لطاقة الفوتون الذي تم امتصاصه. إلا أن الزمن الذي يقضيه الجزيء في أي من مستويات الطاقة الاهتزازية أو الدورانية يكون قليلاً للغاية، ويصل إلى sec 10^{-11}. وعليه فإن الجزيئات المثارة تميل بشكل طبيعي إلى أن تكون في المستوى الالكتروني الأساسي المثار (first excited electronic level) كون زمن تلك الحالة المثارة أكبر بكثير.

وعادة ما يفقد الجزيء الطاقة الاهتزازية للوصول إلى المستوى الالكتروني الأساسي المثار، وذلك عبر عملية يطلق عليها الاسترخاء الاهتزازي (vibrational relaxation) وفي هذه الحالة يتم فقد الطاقة على صورة كميات غير محسوسة من الحرارة.

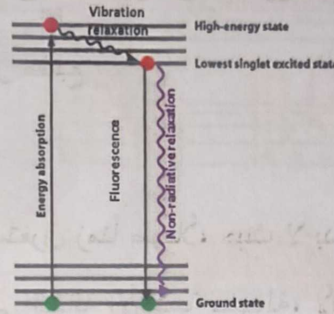
3. في الغالب يفقد الجزيء جزء من طاقته على هيئة حرارة أثناء تصادمه مع جزيئات المذيب (انتقال الكتروني غير مشع) والجزء المتبقي يفقد على هيئة تألق وفي هذه الحالة تكون طول موجة

التألق أطول من طول موجة الأشعة الممتصة. والتألق يحدث بسرعة فائقة أي بعد sec(10^{-9} - 10^{-7}) من وصول الجزيء إلى حالة الإثارة لذا يصعب قياسه بعد إطفاء مصدر الأشعة ولهذا يقاس أثناء عملية الإثارة وتسمى هذه الحالة الفلورة.

كثير من المركبات العضوية وبعض المركبات غير العضوية تصدر أشعة مرئية عندما يسلط عليها أشعة في المجال فوق البنفسجي.

Fluorescence

1. Absorption
   - excites the molecule to excited state
   - some molecules may be in vibrationally or rotationally excited states
2. Vibrational relaxation
   - molecule transitions to lowest energy excited state
3. Fluorescence
   - molecule returns to ground state by emitting a photon
4. Non-radiative relaxation
   - molecule returns to ground state but does not emit radiation



ملاحظات:

❖ التألق الرنيني أكثر حساسية من التألق الغالب غير الرنيني نظراً لأن شدة الأشعة المنبعثة من الأول أكبر من الثاني.

❖ أثناء عملية التألق فإن الالكترون ينتقل من مستوى الإثارة الأحادي excited singlet state level إلى مستوى السفلى ground state level دون أن يحدث تغير في اتجاه دورانه المغزلي.

4. أحياناً في بعض الجزيئات يحدث انتقال غير مشع من مستوى الطاقة الأحادي excited singlet state level إلى مستوى الطاقة الثلاثي triplet state level حيث يحدث تغير في اتجاه دورانه المغزلي نتيجة لهذا الانتقال وتدعى هذه الحالة بالعبور الداخلي crossing intersystem وبعد ذلك ينتقل الالكترون من مستوى الطاقة الثلاثي إلى مستوى الطاقة السفلى مغيراً اتجاه دورانه المغزلي أيضاً ومعطياً الجزء المتبقي من طاقته المكتسبة على

هيئة أشعة وميضية phosphorescence (الفسفرة) ذات طول موجة أطول من الأشعة الممتصة.

وهناك عدد من العوامل التي تسهم في نجاح وتسهيل عملية العبور من نظام singlet إلى نظام triplet ومن تلك العوامل ما يلي:

a) وجود الأكسجين الذائب في المذيب

b) وجود الكترونات غير رابطة

c) إحتواء المذيب على ذرات ثقيلة (أي تحتوي على عدد كبير من الالكترونات) مثل اليود والبروم.

d) وجود عناصر انتقالية تحتوي على مدار غير مشبع

e) وجود ذرات بارا مغناطيسية

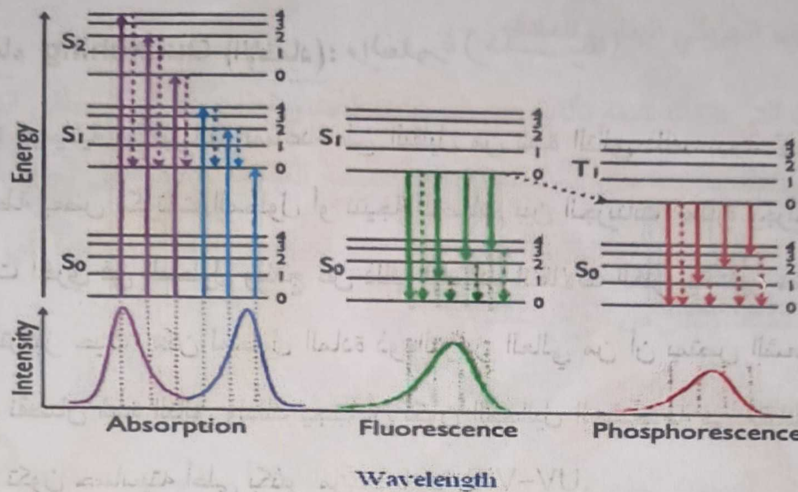
إن وجود الالكترون في الحالة الثلاثية المثارة يستغرق زمناً طويلاً، حيث لا بد من حدوث انقلاب في العزم المغزلي، ولا يمكن عودة الالكترون إلى الحالة الأرضية بسهولة، لأنه يحتاج مرة أخرى إلى انقلاب في العزم المغزلي، لأن الحالة الأرضية هي حالة أحادية، أي تتطلب أن يكون الالكترونان في الرابطة مزدوجين. لذلك فإن الزمن الذي يقضيه الجزيء في الحالة الثلاثية يعتبر طويلاً جداً بالمقارنة مع الحالة الأحادية، ويستغرق من 10^{-4} إلى عدة ثوان، مما يجعل احتمالية الحصول على الفسفرة ضئيلاً للغاية.

Process	Transition	Timescale (sec)
Light Absorption (Excitation)	$S_0 \rightarrow S_n$	ca. 10^{-15} (instantaneous)
Internal Conversion	$S_n \rightarrow S_1$	10^{-14} to 10^{-11}
Vibrational Relaxation	$S_n^* \rightarrow S_n$	10^{-12} to 10^{-10}
Intersystem Crossing	$S_1 \rightarrow T_1$	Up to to 10^{-5}
Fluorescence	$S_1 \rightarrow S_0$	10^{-9} to 10^{-7}
Phosphorescence	$T_1 \rightarrow S_0$	10^{-4} to few S
Non-Radiative Decay	$S_1 \rightarrow S_0$ $T_1 \rightarrow S_0$	10^{-7} to 10^{-5} 10^{-3} and more

عصابة الامتصاص من ٧٧١٧ ← عريضة
ناجمة عن كم انتقال ؟ ← 3 ((الكتروني/اهتزازي/دوراني))

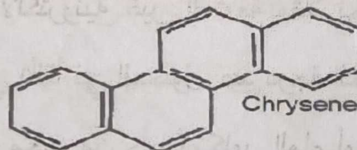
ملاحظة:

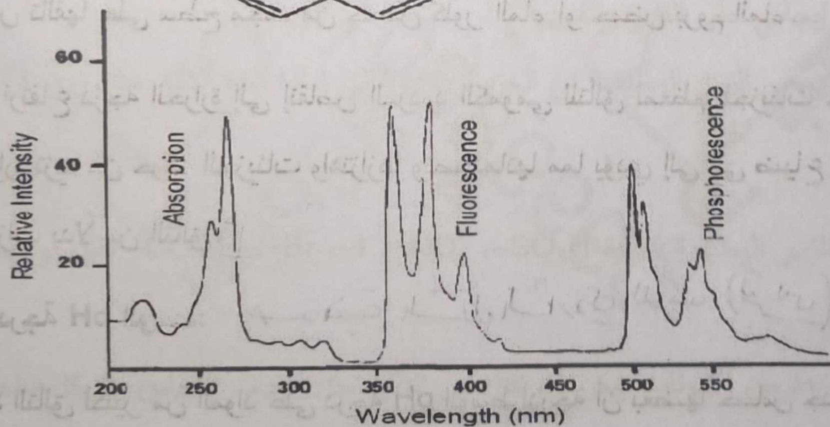
إن كل من الفلورة والفسفرة يقعان في المجال المرئي غالباً وطيفهما يشبهان إلى حد كبير طيف الامتصاص الجزيئي حيث يتكونان غالباً من عصابات عريضة بالإضافة إلى أن الوميض غالباً ما يصدر عن المواد الصلبة مثل المحاليل المجمدة بينما يصدر التألق عن المواد المذابة في المحاليل وكذلك عن المواد الصلبة.



مثال:

الفرق في الأطوال الموجية للامتصاص (الإثارة)، والفلورة والفسفرة لمركب chrysene





العوامل المؤثرة على شدة التألق (الفلورة) وعلى الفسفرة: (تناسب طردي - العكس (زيادة/نقصان))

I = F

العلاقة بين التركيز و A أو C طردية

1. التركيز:

تعتمد شدة التألق F شدة الأشعة الساقطة I_0 أي على شدة أشعة المصدر، إن العلاقة بين F و C تشبه العلاقة بين A و C في قانون بيير لامبرت:

$$F= K I_0 C$$

I_0: شدة الأشعة الساقطة.

العلاقة بين

2. الانطفاء Quenching (الإخماد): والفلورة (عكسية)

هو ظاهرة كيميائية أو فيزيائية تساعد على التقليل من شدة التألق ذلك نتيجة لامتصاص أشعة تألق بواسطة بعض مكونات المحلول أو نتيجة للتصادم بين الجزيئات المثارة وجزيئات المذيب أو أي مكونات أخري في المحلول وينتج عن ذلك التصادم انتقالات الكترونية غير مشعة. كما يوجد الإخماد التركيز حيث يمكن لمحلول المادة ذو التركيز العالي من أن يمتص الشعاع المتألق مما يؤدي إلى نقصان شدة التألق ولذلك يجب أن تكون المحاليل المستخدمة في مقياس التألق ممددة جداً (أي تكون حساسيته أعلى بكثير من حساسية UV-VIS.

3. الحرارة: بازدياد الحرارة تزداد التصادمات وحركة الجزيئات — العلاقة بين شدة التألق والحرارة عكسية

إن تبريد المحلول العينة قد يساعد أحياناً على زيادة حساسية الطريقة أي زيادة شدة التألق لأن ذلك يقلل من حدوث الانتقالات الالكترونية غير المشعة مثلاً نجد بعض العناصر مثل الانتموان والرصاص والقصدير لا تعطي تألقاً في المحلول عند درجة الحرارة العادية لكن أمكن تحليلها عن طريق قياس تألقها على سطح مجمد من حمض كلور الماء أو حمض بروم الماء.

تقليل

أي يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى إنقاص المردود الكمومي للتألق لمعظم الجزيئات حيث ارتفاع درجة الحرارة تزيد من حركة الجزيئات واهتزازها وتصادماتها مما يؤدي إلى إلى ضياع الطاقة على شكل اهتزازات بدلاً من التألق.

4. تأثير درجة pH الوسط: حسب بنية الشكل الشاردي للمركب (تجريبي) فقط

تعتمد شدة التألق لكثير من المواد على درجة pH الوسط لدرجة أن بعضها حساس جداً للتغير في تركيز أيون الهيدروجين ولذلك يجب تحديد درجة pH الوسط الأمثل التي تكون عنده شدة التألق أعلى ما يمكن. حيث ترتبط شدة الفلورة بالشكل الشاردي للمركب المدروس مثلاً تزداد شدة الفلورة

مادة كبريتات الكينين البنفسجية عند الانتقال من الوسط المعتدل إلى الوسط الحمضي بينما تقل شدة الفلورة في الوسط القلوي.

كما أن بعض الجزيئات تتفلور عندما تكون بالشكل الجزيئي والبعض الآخر تتفلور بالشكل الشاردي مثلاً يتفلور الفينول C_6H_5OH في الوسط الحمضي والمعتدل في حين في الوسط القلوي يكون بالشكل الشاردي $C_6H_5O^-$ ويكون غير قابل للتفلور.

5. تأثير التركيب الجزيئي البنائي للمادة:

معظم المركبات التي تبعث أشعة تألقية هي المركبات العضوية ذات التركيب الحلقي التي تحتوي على روابط مضاعفة متبادلة مثل المركبات الهيدروكربونية العطرية كالانتراسين. حيث تزداد شدة الفلورة بدءاً من البنزن حتى الانتراسين أي بزيادة عدد الحلقات وتنخفض الفلورة في المركبات العطرية الأكثر تكاثفاً (أكثر من أربع حلقات).

6. تأثير الأوكسجين المنحل:

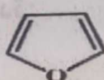
يمكن أن يؤدي الأوكسجين المنحل إلى أكسدة المواد المتألقة غالباً مما يسبب انخفاض شدة التألق أو زواله.

ملاحظات:

- إن وجود روابط π أو تركيب الحلقي aromatic يفيد في عملية الامتصاص التي تعتبر بدورها المتطلب الأولي للإثارة ومن ثم انبعاث الوميض لذلك وجود الروابط π والتركيب الحلقي aromatic يؤثر بشكل إيجابي على الفلورة والفسفرة.
- يؤدي وجود بعض الزمر الوظيفية في الجزيء يؤدي إلى زيادة شدة التألق مثل زمر $-OH$، $-OR$، NH_2.
- بينما وجود الزمر الوظيفية التالية $-SO_3H$، $-NO_2$، $-I$، $-Br$، $-COOH$ يقلل أو يمنع انبعاث التألق.
- أيضاً يوجد عدد من الأيونات يمكن أن تقلل من التألق مثل أيونات النحاس والنيكل والحديد.

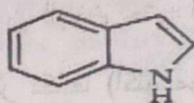
ومن العوامل الأخرى المرتبطة بالتركيب البنائي الجزيني للجزيئات ، وتأثير ذلك على شدة الوميض ، وجود انتقالات سهلة وقليلة الطاقة من ال n إلى ال *π ، حيث أن وجود تلك الانتقالات يقلل من شدة تألق الفلورة الناتج. أنظر مثلاً إلى ال pyrrole وال furan وال thiophene والتي لا يعطي أياً منها تألقاً (على هيئة فلورة) ، بسبب الانتقالات المذكورة ، وبالرغم من وجود روابط π ، وكون تلك المركبات أصلاً حلقية:

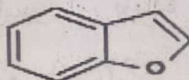


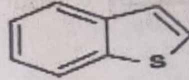




بينما نلاحظ أن جميع تلك المركبات تصدر تألقاً جيداً (فلورة) حينما تتم زيادة روابط ال π فيها (في المركبات المناظرة التي تحتوي حلقة أروماتية إضافية):



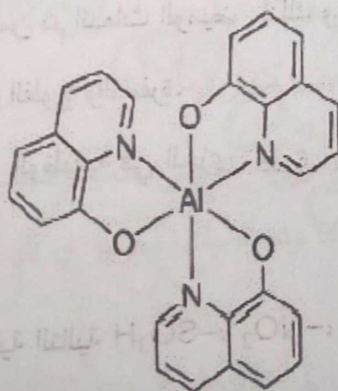


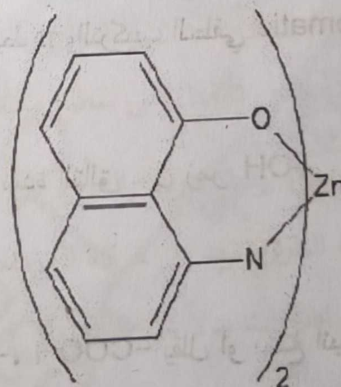


7- تأثير حجم الجزيء:

إن حجم الجزيء يتناسب عكساً مع قدرته على الحركة، وبالتالي تكون كفاءة الوميض الصادر عن الجزيئات كبيرة الحجم أفضل،لأن صعوبة الحركة تؤدي إلى قلة التصادمات وبالتالي زيادة الكفاءة

مثال: المركبان aluminum-8-hydroxyquinolate و zinc-8-hydroxyquinolate حجمهما كبير وبالتالي حركتهما محدودة:





8- طبيعة المذيب ومكوناته:

- إن احتمالات الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ يزيد بوجود المذيب القطبي وهذا يؤدي لزيادة الفلورة والفسفرة نظراً لزيادة عدد الجزيئات المثارة.

- إن احتواء المذيب على ذرات ثقيلة مثل البروم واليود وذرات العناصر الانتقالية التي يمكن للانتقالات الداخلية في مدارات D أو F أن تحدث. كل تلك الأنواع تتسبب في تسهيل تحول حالة الجزيء من الحالة الأحادية إلى الحالة الثلاثية، وبالتالي تقل الفلورة وتزداد الفسفرة

- تؤثر لزوجة المذيب على كل من الفلورة والفسفرة بشكل كبير، حيث تقل الفلورة والفسفرة كلما قلت اللزوجة، وذلك بسبب سهولة حركة الجزيئات في الأوساط ذات اللزوجة المنخفضة، وبالعكس. إلا أن تأثير اللزوجة على الفسفرة تكون أكبر بكثير من تأثيرها على الفلوة، بسبب طول الفترة الزمنية التي يقضيها الجزيء في الحالة الثلاثية (وقد يكون هذا أحد أهم الأسباب التي تمنع ملاحظة الفسفرة عند درجات الحرارة العادية في المحاليل)

نورد بعض المواد المتفلورة (التي تعطي تألق):

-البروتينات الحاوية على حموض أمينية عطرية، كما تتفاعل البروتينات من جهة أخرى مع الملونات المتفلورة ويستخدم هذا التفاعل للكشف عن مولدات الأضداد.

- القلويدات، الأدرينالين، الحموض الأمينية، الستيروئيدات (تتفلور في الوسط الحمضي).

-التتراسكلينات تتفلور بأشعة X.

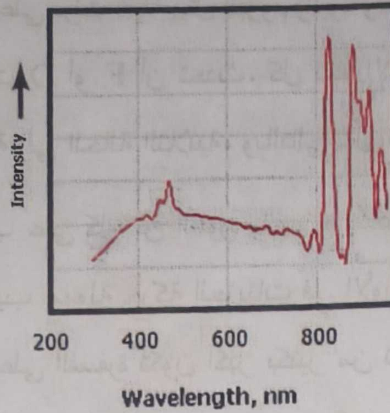
-الفيتامينات مثل A، K، فيتامين B_2 له فلورة خضراء ويمتص في المجالين فوق البنفسجي والمرئي. وفيتامين B_6 له فلورة بنفسجية ويمتص في المجال فوق البنفسجي.

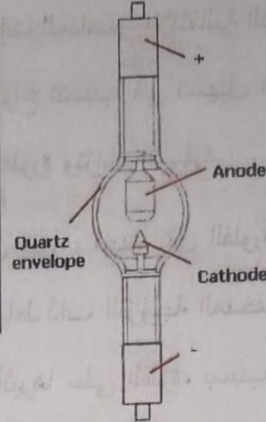
مكونات جهاز مطيافية التألق الجزيئي (الفلورة):

إن الأجهزة المستخدمة لقياس التألق تشبه إلى حد كبير الأجهزة المستخدمة لقياس الامتصاص الجزيئي حيث تتكون من:

1. المنبع الضوئي:

عبارة عن مصباح الزينون الذي يتكون من انتفاخ من الكوارتز يحتوي على غاز xenon عند ضغط مرتفع بالإضافة إلى قطبين الكاتود والآنود الذي يمكن تمرير تيار عالي بينهما وعند مرور التيار تحدث إثارة لذرات وعند عودتها إلى حالة الاستقرار (السوية الأرضية) تعطي شعاعاً من الأطوال الموجية في المجال من 200–1000nm أي يغطي كامل مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.





مصباح الزينون

ملاحظة: شدة الإضاءة الصادرة عن مصباح الزينون كبيرة جداً قد تؤدي إلى تكسر الجزيئات بكميات محسوسة لذا يجب الانتباه إلى عدم تعريض العينة للأشعة فوق البنفسجية لفترات طويلة.

كما أن شدة الأشعة الصادرة من المصباح في المجال فوق البنفسجي عالية جداً وتسبب تحول الأوكسجين إلى الأوزون وهو غاز ضار إذا تم استنشاقه مما يحتم استخدام مختبرات جيدة التهوية.

2. خلية العينة:

تستخدم الخلايا المصنوعة من الزجاج عند التحليل في المجال المرئي أما في المجال فوق البنفسجي فتستخدم خلايا مصنوعة من الكوارتز.

3. موحد طول الموجة:

توجه الأشعة من المصدر إلى العينة بعد فصلها بواسطة موحد طول الموجة الأولى الذي يفصل الأشعة المناسبة للمادة المدروسة، وعند سقوط الأشعة المفصولة على العينة يمتص جزء منها بواسطة المادة التي تبعث بدورها أشعة تألقية يتم فصلها من الأشعة المشتتة بواسطة موحد طول الموجة الثانوي.

4. الكاشف (المقدر):

تتجه الحزمة الطيفية النافذة من الموحد طول الموجة الثانوي إلى الكاشف الذي يقيس شدتها.

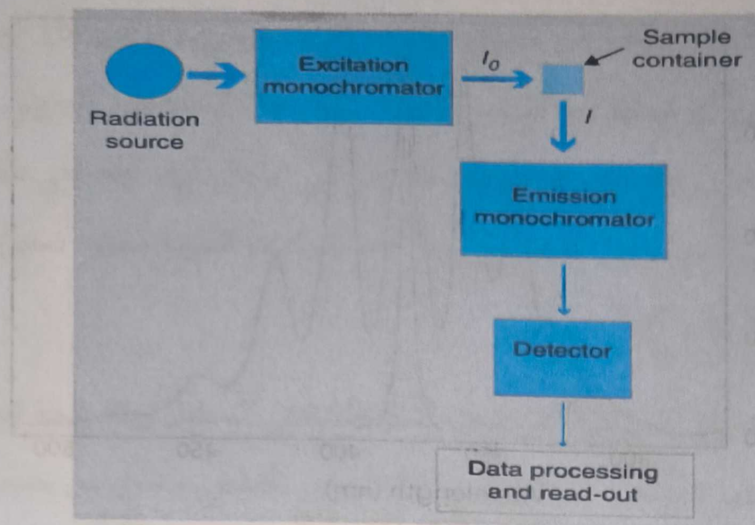


Figure 7.12 Schematic view of a fluorimeter

جهاز التحليل التفلوري

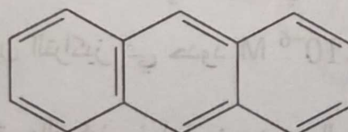
طيف التألق وطيف الإثارة:

يعتبر طيف التألق مميز للمادة ويشبه طيف الإثارة وطيف الامتصاص باستثناء أنه ينزاح نحو الأطوال الموجية الأعلى أي أن طول موجة الإثارة أقصر من طول موجة التألق.

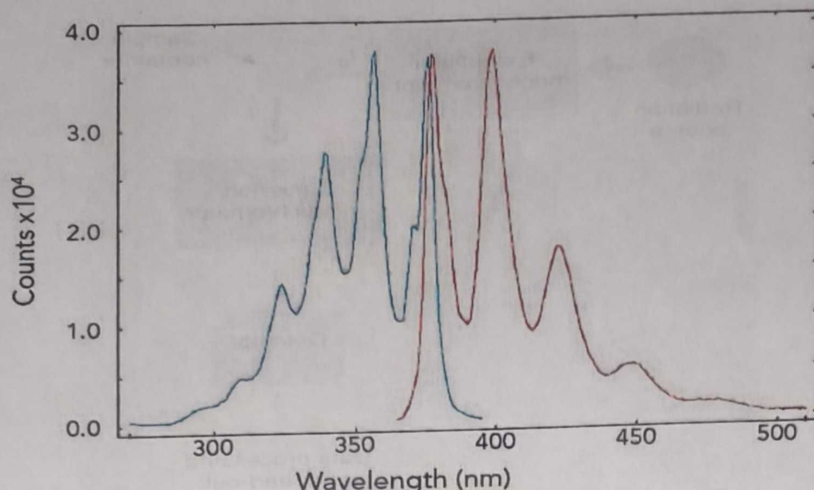
تعطي المركبات القابلة للفلورة ضمن شروط معينة طيفاً مميزاً لها وطيف التألق للمادة المتفلورة يعطي قمة واحدة تتناسب مع شدة الفلورة، وأحياناً يمكن أن تعطي طيفاً معقداً يحوي أكثر من قمة فلورة.

من أجل التحديد الكمي يتم الدراسة عند طول موجة التألق الأعظمي والذي يعطي أعلى شدة إصدار.

مثال طيف الإثارة وطيف التألق للانتراسين:



الانتراسين



الأزرق إثارة
الأحمر فلورة

طيف الإثارة والتألق للانتراسين

ويحدث التشابه بين الطيفين بسبب أن الأشعة الممتصة بواسطة الجزيء هي نفسها التي أثارت الجزيء وأشعة التألق عبارة عن انبعاث الأشعة الممتصة.

غالباً تكون أشعة التألق في المجال المرئي إلا إذا كانت الأشعة الممتصة في المجال الأقصر من 300nm عندها تقع أشعة التألق في المجال فوق البنفسجي.

مميزات مطيافية الفلورة:

1. تعتبر مطيافية الفلورة أكثر حساسية من مطيافية الامتصاص الجزيئي وذلك لأن في مطيافية الامتصاص الجزيئي تقاس النسبة بين I_0 و I_t ولهذا فإن الحساسية في هذه الطريقة تعتمد على القدرة بين التفريق بين هاتين الشدتين والتي تعتمد بدورها على مدى ثبات الجهاز.

أما في مطيافية الفلورة يقاس الفرق بين الصفر وعدد معين ولذلك فإن الحساسية تعتمد على شدة أشعة المصدر.

أي في مطيافية الفلورة يمكن تقدير التراكيز التي تكون في حدود $10^{-8} - 10^{-9}$ M بينما في مطيافية الامتصاص الجزيئي تكون التراكيز في حدود 10^{-6} M.

أيضاً تكون العلاقة بين شدة التألق والتركيز خطية ضمن مجال واسع من التركيز أما في طريقة الامتصاص الجزيئي يكون المجال الخطي للتراكيز ضيق نسبياً.

2. مطيافية الفلورة أكثر انتقائية من مطيافية الامتصاص الجزيئي لأن ليس كل المركبات التي تمتص الأشعة يمكن أن تبعثها مرة أخرى. (علماً أن مطيافية الامتصاص الجزيئي في المجال المرئي أكثر انتقائية من مطيافية الامتصاص الجزيئي في المجال فوق البنفسجي ذلك لأن أكثر المركبات تمتص في المجال فوق البنفسجي بينما عدد المركبات الملونة محدود نسبياً).

تطبيقات الفلورة: (حذف)

1. إن عدد الأيونات غير العضوية التي تبعث أشعة تألقية في المحلول وعند درجة الحرارة العادية محدود جداً مثال عنها اليورانيوم السداسي التي يمكن قياس تألقه في محلول من حمض الفوسفور 10% عند درجة الحرارة العادية. وأيضاً يمكن تقدير السيريوم الثلاثي في محلول من حمض الكبريت.

2. يمكن تحديد أغلب الأيونات المعدنية من خلال تفاعلها مع كواشف عضوية غير مشبعة حيث ينتج معقدات متفلورة (قادرة على بعث أشعة تألقية) مثل كاشف 8- هيدروكسي الكينولين يكون معقدات تألقية مع كثير من الأيونات المعدنية كالألمنيوم والزنك والمغنزيوم. وكذلك يمكن تحديد الفضة من خلال تشكيل نعقد تألقي مع كاشف الرودامين.

3. يمكن تحليل الكثير من الأيونات غير العضوية عن طريق تأثيرها الانطفائي على بعض المركبات التألقية مثلاً أيون النترات يقلل من شدة الأشعة التألقية المنبعثة من مادة الفلورسين وتتناسب شدة التألق عكساً مع تركيز النترات.

كما توجد العديد من التطبيقات البيولوجية والطبية للفلورة ، حيث أمكن الاستدلال على سرطان الجلد باستخدام الفلورة الناتجة عن استخدام الليزر (حيث تتركز بعض المركبات المتفلورة في الخلايا السرطانية) , كما أمكن استخدام الفلورة لتحديد حجم الجزيئات البيولوجية ، وكذلك التداخل فيما بينها ، وأمكن كذلك دراسة الأنواع المختلفة من البكتيريا عن طريق دراسة أطياف الوميض المنبعث منها ، أضف إلى ذلك استخدام هذه التقنية في التمييز بين الفطريات وتحديد سلالاتها. وتشير الدراسات إلى أن الفلورة قد تكون أداة تشخيصية جديدة للكشف عن الفيروسات ، والعدوى الفيروسية ، إضافة إلى استخدام الفلورة لتشخيص الأجسام المضادة والانتجينات ، والتداخلات فيما بينها (antibody-antigen interactions) ، وأيضاً استخدام ال fluorescent probes.

وتعتبر الفلورة من التقنيات الهامة التي من المحتمل أن يكون لها تطبيقات ممتازة في جوانب متعددة ، ومجالات متنوعة.

الفسفرة (التحليل الوميضي):

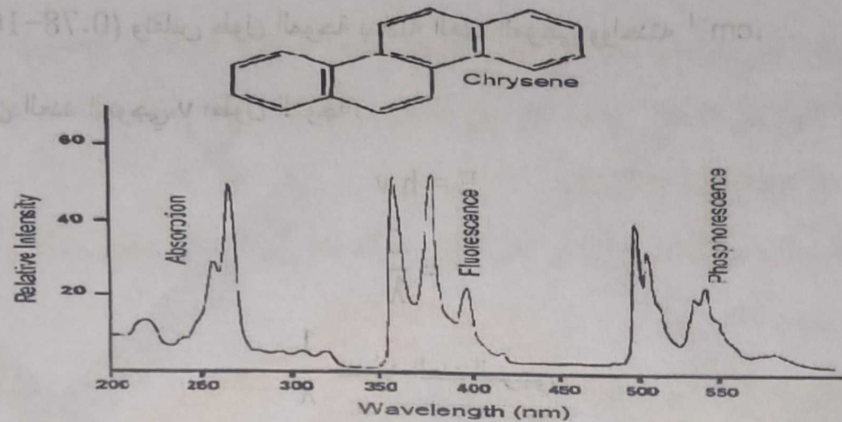
I~C

تستخدم ظاهرة الفسفرة في التحليل الكمي لبعض المركبات العضوية حيث أن شدة الأشعة الوميضية تتناسب مع تركيز المادة الباعثة لتلك الأشعة.

إن الالكترونات الموجودة في حالة الإثارة الأحادية أقل ثباتاً من تلك الموجودة في حالة الإثارة الثلاثية وهذا يفسر لنا استمرار الوميض لمدة أطول بعد إطفاء مصدر الأشعة (10^{-2}–10^{-3} من الثانية). نستنتج أن الالكترونات تبقى في مستوى الإثارة الثلاثي مدة أطول من بقاءها في مستوى الإثارة الأحادي وبالتالي تكون أكثر عرضة للانتقالات الالكترونية غير المشعة أي تفقد طاقتها عن طريق تصادم الجزيئات المثارة بجزيئات الأوكسجين المذابة أو جزيئات المذيب مما يؤدي إلى انطفاء الوميض ولهذا عدد المركبات التي تصدر أشعة وميضية عند درجة الحرارة العادية محدود جداً.

لكن وجد أن تبريد المحلول وتجميده باستخدام النتروجين السائل يساعد على زيادة شدة الوميض ذلك لأن التبريد يساعد على احتمال حدوث العبور الداخلي ويقلل من احتمال الانتقالات غير المشعة.

نلاحظ في الشكل الآتي الفرق في الأطوال الموجية للامتصاص (إثارة)، الفلورة والفسفرة لمركب Chrysene:



طرائق التحليل الكهركيميائية

تنتمي طرائق التحليل الكهربائي إلى طرائق التحليل الكيميائية الفيزيائية وهي تقوم على إثارة تفاعل كيميائي ما وتسجيل ظاهرة فيزيائية (ناقلية، تيار، كمون، pH) ملازمة لجريان هذا التفاعل وربطها بتركيب المادة وبالتالي فإن إثارة أي تفاعل كهركيميائي (عملية مسروية) شرط أساسي لتوليد الإشارة التحليلية التي ستتعلق بتركيز المادة المدروسة.

تصنف طرائق التحليل الكهربائي إلى

1- طريقة الناقلية

2- الطرائق الفولط أمبيرومترية:

- ❖ الطريقة البولاروغرافية
- ❖ الطريقة الفولط مترية

3- الطريقة الكمونية

4- طريقة الكولونومترية

أي طريقة تحليل كهربائي تحتاج إلى:

1. الخلية الكهركيميائية: هي عبارة عن الوعاء الذي تجري فيه عملية التحليل ، وتضم بداخلها المساري المستخدمة في عملية التحليل وهي المجسات التي تتحسس الظاهرة الفيزيائية التي تستند عليها طريقة التحليل.

تقسم المساري (الأقطاب) المعتمدة إلى :

1. مساري (أقطاب) عاملة (كاشفة أو دالة) (تقوم بتحسس الشوارد) أو الظاهرة الفيزيائية المرافقة لجريان العملية المسروية.

2. مساري مقارنة (أقطاب مرجعية) (وظيفتها أغلاق الدارة) ويكون كمونها ثابت

3. مساري مساعدة (وهو مسرى معاكس للمسرى العامل) في حال كان العامل أنود يكون المساعد كاتود ووظيفتها أغلاق الدارة أيضاً .

وتضم الخلية الكهركيميائية أيضاً الكهرليت الداعم الحاوي على المادة المدروسة والوعاء الخارجي الذي يحوي جميع مكونات الخلية.

الخلايا الغلفانية:

وهي عبارة عن خلايا يجري فيها التفاعل بشكل تلقائي ولا يحتاج إلى طاقة خارجية وإنما جريان هذا التفاعل هو الذي يعطي الطاقة.

الخلايا الكهرليتية:

وهي عبارة عن الخلايا التي نطبق عليها جهد كهربائي خارجي لإجبار التفاعل على السير بالاتجاه الغير تلقائي وبالتالي هذه الخلايا تكون مستهلكة للطاقة.

2 – جهاز قياس الإشارة: هو عبارة عن جهاز الكتروني يتفاوت في درجة تعقيده بين البسيط كمقياس الناقلية ومقياس الكمون ، ومعقد جداً كالبولاروغراف.

مهمة جهاز القياس استلام الإشارة التحليلية من المسرى وإجراء التحويلات والتعديلات اللازمة عليها وإخراجها كمقدار قابل للقراءة (القياس).

أنماط طرائق التحليل الكهربائي:

الطريقة المباشرة:

تطبق الطريقة المباشرة بتحضير سلسلة عيارية من الشرجبة أو الشرسبة المراد تعينها وتسجيل الإشارة التحليلية العائدة لكل تركيز من تراكيز هذه السلسلة، ورسم العلاقة بين الإشارة التحليلية والتركيز (الفعالية) :

$$pH=f(C)$$

الناقلية $L=f(C)$

الكمون $E_{Ind} = f(log a_{I\pm})$

طريقة المعايرات

وهي طريقة تحليل كهركيميائي كمية تقوم على قياس تغيرات ظاهرة فيزيائية (pH, E, L, I...) عند إضافة حجوم معلومة من مادة معلومة التركيز تتفاعل تفاعلاً تاماً مع حجم معين من المادة مجهولة التركيز.

1. التحليل بواسطة الناقلية الكهربائية

من المعروف أن الالكترونات تحمل خلال المحلول بواسطة الأيونات، حيث تنتقل الأيونات الموجبة إلى المهبط لتكسب الإلكترونات، بينما تنتقل الأيونات السالبة إلى المصعد لتعطي الكترونات وينتج عن هذه العملية مرور تيار من الالكترونات خلال المحلول ونقول عن هذا المحلول أنه ناقل كهربائياً.

الناقلية الكهربائية: تعتبر مقياس لقدرة محلول ما على تمرير التيار الكهربائي وتساوي مقلوب المقاومة $(L=1/R)$

تتعلق ناقلية المحلول بالعوامل التالية:

1. تركيز الأيونات المشكلة للمحلول: حيث تزداد الناقلية خطياً بزيادة التركيز، ضمن مجال معين يختلف باختلاف الأيونات المكونة للمحلول.

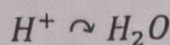
2. شحنة الأيون: فالأيون ذو الشحنة الأكبر قادر على منح أو كسب الالكترونات أكثر من الايون ذي الشحنة الأقل وبالتالي يساهم في نقل كمية أكبر من الكهرباء.

3. حركية الأيونات ضمن المحلول:

وتعتمد على عدة عوامل منها:

نوع المذيب من حيث لزوجته ودرجة حرارة والجهد المطبق، وحجم الأيون وبزيادة لزوجة المذيب تقل حركيته، وتزداد حركيته بازدياد درجة حرارته. وبزيادة الجهد المطبق بين المصعد والمهبط في خلية مقياس الناقلية تزداد الحركية وذلك بسبب ازدياد التجاذب الكهربائي بين الأيونات من جهة والمصعد والمهبط من جهة أخرى وتقل الحركية بازدياد حجم الأيونات.

إن ناقلية أيونات الهيدروجين أكبر من ناقلية باقي الأيونات وذلك لأن البروتون يتحرك وفق الألية التتابعية محمولاً على جزيئات المذيب (الماء)، وينفرد البروتون بهذه الميزة عن باقي الأيونات وتكون حركيته أكبر من باقي الأيونات



$$H^{+} \sim H_2O$$

تستخدم تقنية التحليل باستخدام الناقلية الكهربائية في :

1. معايرات التعديل (حمض – أساس)
2. معايرات الأكسدة والإرجاع
3. معايرات الترسيب
4. معايرات تشكل المعقدات

من الممكن الحصول على بعض المعلومات الكمية والكيفية عن طرائق معرفة خاصة كهربائية واحدة أو أكثر تحت ظروف خاصة، وتتضمن طرائق التحليل بشكل عام قسمين رئيسيين:

طرائق التحليل الكهربائي باستخدام السلسة العيارية:

تقاس الخاصة الكهربائية لمحلول العينة المجهولة التركيز، ولمحاليل قياسية معلومة التركيز لنفس المادة وبمقارنتها يمكن معرفة تركيز المجهول.

طرائق المعايرة:

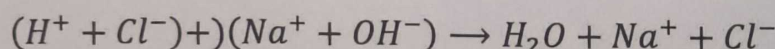
نتابع الخاصة الكهربائية أثناء المعايرة ثم نحدد نقطة التكافؤ وعندها نحسب تركيز المحلول المجهول.

نذكر أمثلة عن طرائق المعايرة:

المعايرات الحمضية – الأساسية بطريقة الناقلية

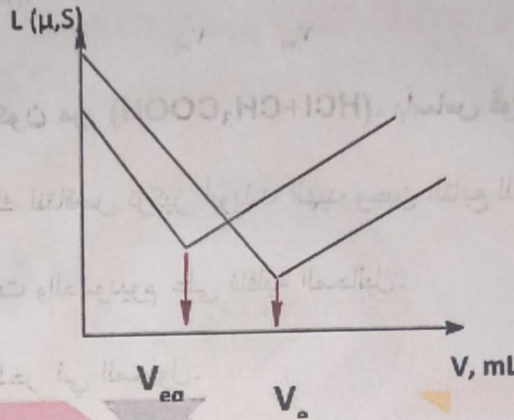
1. معايرة حمض كلور الماء بهيدروكسيد الصوديوم:

قبل اضافة NaOH يحتوي المحلول الحمضي على الأيونات التالية H^{+}, Cl^{-} وأثناء المعايرة يحدث التفاعل التالي:



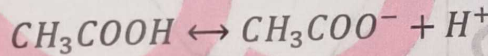
$$(H^{+} + Cl^{-}) + (Na^{+} + OH^{-}) \longrightarrow H_2O + Na^{+} + Cl^{-}$$

أي أن أيونات الهيدروجين تختفي ويحل محلها أيونات الصوديوم (ذات الناقلية الأقل)، مما يؤدي إلى تناقص الناقلية خطياً حتى نقطة التكافؤ، وبعد نقطة التكافؤ يظهر فائض من أيونات OH^- ذات الناقلية الأعلى من بين أيونات المحلول، وترتفع الناقلية بشكل خطي بزاوية منفرجة عن خط انخفاض ناقلية أيونات الهيدروجين، لأن ناقليتها أقل من ناقلية أيونات الهيدروجين، ونلاحظ ارتفاع قيمة الناقلية بارتفاع تركيز الحمض.



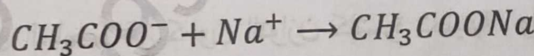
2- معايرة حمض الخل بهيدروكسيد الصوديوم:

قبل نقطة التكافؤ لدينا حمض الخل ضعيف التشرد:



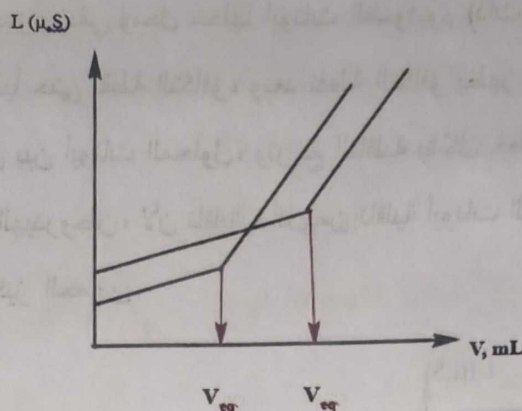
$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

وعند إضافة جزء من NaOH سترتبط أيونات الهيدروجين مع أيونات OH^-، لكن لا تلبث أن تتحرر كمية مكافئة من أيونات الهيدروجين، ليبقى التوازن مستتباً في معادلة التشرد أي أن تركيزها لا تتغير عملياً وهذا منطقياً لأنه يتشكل لدينا جملة موقية خلاتية مؤلفة من (حمض الخل + خلات الصوديوم) وهذه الجملة تعمل على تثبيت قيمة pH، لكن بالمقابل سيزداد تركيز أيون الخلات في المحلول والتي تشكل مع أيونات الصوديوم ملح خلات الصوديوم:



$$CH_3COO^- + Na^+ \longrightarrow CH_3COONa$$

وبالتالي سترتفع الناقلية بشكل يتناسب مع الكمية المتشردة من هذا الملح حتى نقطة التكافؤ حيث تنفذ كامل كمية الحمض وأيونات الهيدروجين، ويصبح لدينا فائض من أيونات OH^- وبالتالي ستزداد الناقلية بكل حاد نسبياًكما في الشكل التالي:

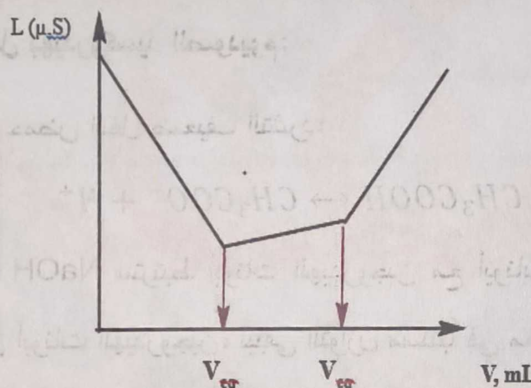


3- معايرة مزيج حمضي مكون من ($HCl+CH_3COOH$)، بأساس قوي NaOH:

1. تمثل تناقص الناقلية وذلك لتناقص تركيز أيونات الهيدروجين التابع للحمض القوي.

2. تمثل سيطرة أيونات خلات والصوديوم على ناقلية المحاليل.

3. تمثل زيادة تركيز OH^- الحر في المحلول.



2. التحليل بواسطة الطريقة الكمونية:

الطريقة الكمونية: هي طريقة تحليل كهركيميائية كيفية كمية تعتمد على قياس القوة المحركة الكهربائية (كمون المسرى العامل) في كمون التوازن كإشارة تحليلية، وإيجاد العلاقة بين الكمون التوازني وتركيز المادة المدروسة.

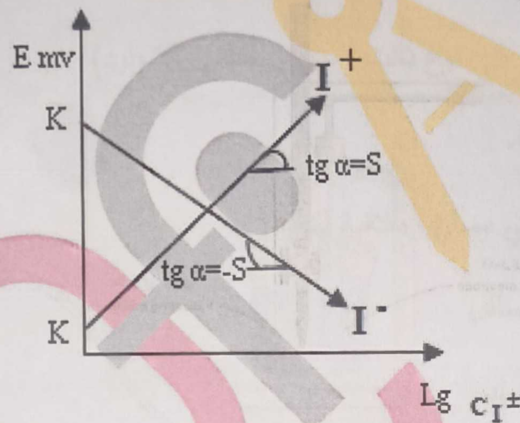
ويكون الارتباط عادة من خلال معادلة نرنست

$$E_{eq} = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{0.059}{n} \log \frac{C_{ox}}{C_{Red}}$$

ومما تجدر الإشارة إليه أن معادلة نرنست آنفة الذكر والتي ترتبط بالكمون التوازني وتركيز المادة المدروسة وضعت حصراً للجمل العكوسة.

وتصنف الطرائق الكمونية من حيث المبدأ كغيرها من طرائق التحليل الآلية إلى طرائق مباشرة وطرائق معايرة.

تستند الطريقة المباشرة إلى تحضير سلسلة عيارية تحتوي تراكيز مختلفة (أو تركيزين على الأقل) للشاردة المدروسة، ثم قياس الكمونات المقابلة ورسم العلاقة الخطية بين الكمون ولوغارتم التركيز E=f(Log Ci)



وهي معادلة خط مستقيم من الشكل :

$$y = a \pm mx$$

$$E_{cell} = K \pm S \log C_I^{\pm}$$

K: نقطة التقاطع مع محور الكمون ويدعى ثابت الخلية

S: ميل العلاقة الخطية والذي يعبّر عن حساسية الطريقة فكلما زادت S كانت الطريقة أكثر حساسية.

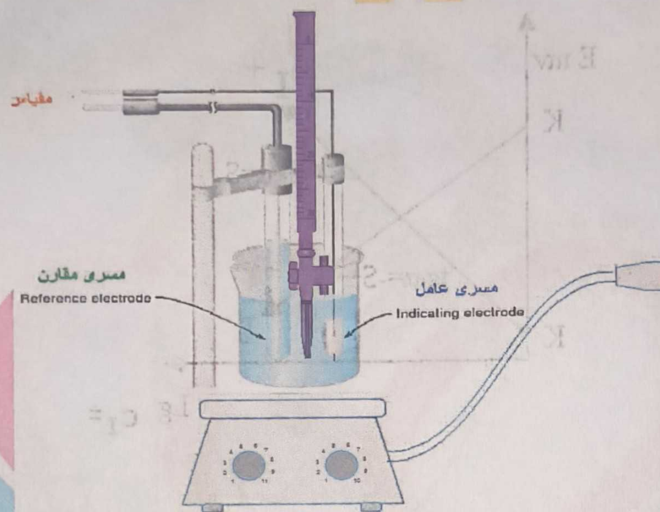
$$S = \frac{0.059}{n}$$

n: عدد الالكترونات المتبادلة

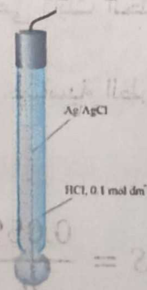
$C_I^{\pm}$: تركيز الشرسبة أو الشرجبة المدروسة.

بعدها تقاس كمونات محاليل العينات المحضرة (والمجهولة التركيز) بنفس شروط تحضير السلسلة العيارية والتعويض في معادلة الخط المستقيم الناتج من رسم العلاقة السابقة لحساب تراكيز المقابلة لكل عينة.

أما طريقة المعايرة الكمونية فهي تستند على دراسة العلاقة بين كمون محلول العينة وحجم المحلول المعاير به المناسب، ثم رسم العلاقة بين الكمون والحجم المضاف $E=f(V_R)$ ، حيث نحصل على منحني معايرة ومنه نستنتج الحجم عند نقطة نهاية المعايرة (Veq) ، ومن ثم حساب تركيز الشاردة المدروسة في محلول العينة من قانون مور $(N.V)_R=(N.V)_I$.



المساري المقارنة (الأقطاب المرجعية): عبارة عن مساري ذات كمون ثابت يقاس كمون المسرى العامل بالنسبة لها، ومن أهم المساري المقارنة المستخدمة مسرى الفضة/كلوريد الفضة (Ag/AgCl)، والمسرى الكالوميلي (Hg/Hg_2Cl_2) والمسرى الهيدروجيني النظامي.



مسرى (Ag/AgCl)

المساري العاملة: هي عبارة عن نواقل صلبة أو سائلة تجري على سطحها أو عبر السطح العملية المسروية المسؤولة عن ظهور الإشارة التحليلية E والمتعلقة بالتركيز، ولا يمكن تسجيل الإشارة التحليلية اعتمداً على المسرى العامل بمفرده ولا بد من مسرى آخر يُربط معه في الخلية الكهركيميائية يدعى بالمسرى المقارن.

وهذه الطريقة يمكن تطبيقها باستخدام تشكيلة واسعة من المساري العاملة وهي :

1- مساري معدنية فعالة: 1- نوع أول

2- نوع ثاني

3- نوع ثالث (مساري منتقية للشوارد)

2- مساري معدنية خاملة.

3- مساري غشائية (وهي مساري منتقية للشوارد)

1- مساري ذات غشاء سائل

2- مساري ذات غشاء صلب

3- مساري أنزيمية ومحسّات بيوكيميائية.

أولاً: المساري المعدنية الفعالة من النوع الأول:

عبارة عن أسلاك أو شرائح (صفائح) من بعض المعادن مغموسة في محلول يحوي شرجبة المعدن نفسه. تبدي هذه المساري استجابة لتغيرات فعالية شرجبة معدن المسرى وبالتالي تصلح كمساري عاملة لتحليل العينات الحاوية على هذه الشرجبات من هذه المعادن المستخدمة لهذه الغاية نذكر:
Ni, Cd, Pb, Cu, Ag, Hg......

التفاعل المحدد لكمون المسرى:

$$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag^{o}$$

معادلة كمون المسرى:



$$E_{Ind} = E^{\circ}_{\left(Ag^{+},Ag^{\circ}\right)} + 0.059 Log\, a_{Ag^{+}}$$

وهي معادلة خط مستقيم من الشكل: Y=b+mx يقطع محور Y (E_{cell}) في النقطة (K) وميله (S) مع تغير رقم أكسدة شرجبة معدن المسرى ($S\approx0.059$) من أجل المعادن وحيدة رقم الأكسدة Ag

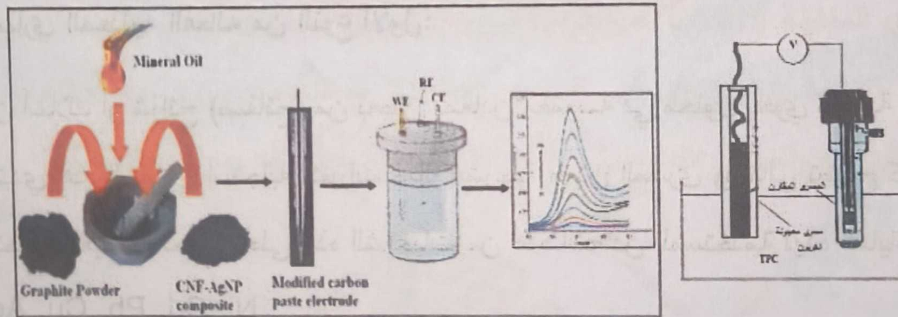
ومن أجل المعادن ثنائية رقم الأكسدة Cu, Hg

$$S \approx -\frac{0.059}{2} = 0.0295$$

ثانياً: المساري المعدنية الخاملة:

المساري الخاملة: هي نواقل معدنية لا تشارك مادة المسرى في العملية المسروية المحددة لكمونه بل تلعب دور الوسيط في نقل الإلكترون بين العاملين المؤكسد (Ox) والمرجع (Red) للمزدوجة المدروسة.

ولا تصلح المساري المعدنية الخاملة للقياسات الكمونية المباشرة بل تستخدم في المعايرات الكمونية وفقط معايرات الأكسدة والإرجاع. في حين أن المساري المعدنية الفعالة يمكن استخدامها في القياسات الكمونية المباشرة وفي المعايرات الكمونية وخاصة معايرات الترسيب ومعايرات تشكيل المعقدات ولكنها لا تصلح لمعايرات الأكسدة والإرجاع.



ثالثاً: المساري الغشائية:

وهي المساري التي لا يصاحب جريان التفاعل المحدد لكمون المسرى نقل لإلكترون وإنما تتم عملية تبادل للشوارد على جانبي السطح مما يؤدي إلى نشوء القفزة الكمونية المتعلقة بفعالية الشاردة (التركيز) على جانبي السطح.

وتقسم المساري الغشائية إلى خمسة أنواع:

1- المساري الزجاجية.

2- المساري ذات الأغشية السائلة.

3- المساري الكاشفة للغازات.

4- المجسات البيولوجية.

5- المساري الغشائية الصلبة وتقسم إلى:

- ❖ مساري صلبة متجانسة البلورة
- ❖ مساري صلبة غير متجانسة البلورة، حيث توزع المادة الفعالة على خلفية خاملة (كالبوليميرات) لا تشارك في العملية المسروية.

المسرى الزجاجي:

توصيفه: عبارة عن مسرى انتقائي جمعي مؤلف من مسريين مسرى عامل ومسرى مقارن.

المسرى العامل: عبارة عن غشاء زجاجي حساس ذو تركيب محدد، يتألف بشكل أساسي من الأكاسيد التالية: (SiO_2:72%)، (CaO:6%)،(Na_2O:22%).

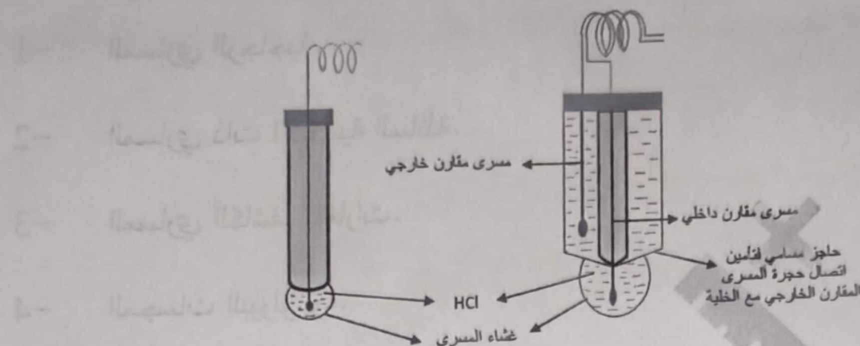
يكون على شكل كرية (حبابة) زجاجية صغيرة ومجوفة من الداخل ومملؤة بمحلول عياري داخلي من $|HCl(0.1-1.0)M|$.

غمس في هذا المحلول مسرى مقارن داخلي (فضة /كلوريد الفضة) (الغاية من وجودة فقط توصيل مسرى الزجاج كهربائياً بالدارة وكمونه ثابت ويعتمد فقط على تركيز أيونات الكلور في المحلول الداخلي).

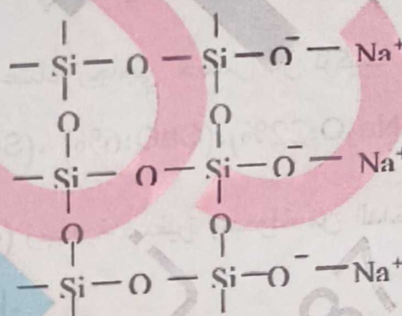
أما خارج الحبابة فيكون التركيز متغير ويؤدي إلى نشوء كمون عبر الغشاء، وبالتالي لدينا قطب يعتمد كمونه على تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول المعاير.

تلحم الحبابة الزجاجية العائدة للغشاء الحساس في نهاية أنبوبة زجاجية عادية تملأ عادة بشمع البرافين. ونحصل على الأسطوانة الداخلية والتي تمثل المسرى العامل.

في الوقت الحاضر يوجد نموذجان المسرى المفرد والمسرى الجمعي كما هو مبين بالشكل:

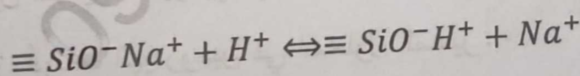


تعريف الغشاء الزجاجي: عبارة عن سائل مبرد لمصهور مختلف السيلكات، فلدى دراسة بنيته بواسطة أشعة X، تبين أن الزجاج عبارة عن شبكة متينة من سلاسل السيلكون الأوكسجينية حيث تشغل أيونات المعادن القلوية الفراغات في الهيكل ثلاثي الأبعاد. وترتبط هذه الأيونات في عرى الشبكة البلورية بواسطة الحقول الكهربائية الساكنة لأيونات الأوكسيجين المجاورة لها وأيونات المعدن القلوي هذه ممكن أن تستبدل بصورة عكسية بالبروتونات دون أن تتخرب الشبكة البلورية.



آلية عمل المسرى الزجاجي:

يتكون المسرى الزجاجي من أوكسيد الصوديوم (Na_2O) مرتبط كيميائياً مع أكسيد السيلكون (SiO_2)، وقبل استخدامه يجب نقعه في الماء، حيث يتميه سطحه الخارجي، ويحدث أثناء النقع التبادل التالي:



$$\equiv SiO^-Na^+ + H^+ \Leftrightarrow \equiv SiO^-H^+ + Na^+$$

وقد تم اختيار الزجاج الذي لا يميل إلا لتبادل أيونات الهيدروجين فقط.

المحمدن الوحيد السائل . الزئبق

3. التحليل الفولط أمبيرومتري:

نسمي الطرائق التي ترسم فيها الإشارة التحليلية المعتمدة ضمن جملة إحداثيات (تيار -كمون) I (μA)= f(E) بطرائق التحليل الفولط أمبيرومترية.

والإشارة التحليلية المعتمدة فيها هي تيار النفوذ الحدي Id الناجم عن إرجاع أو أكسدة المادة الفعالة كهركيميائياً والذي يتعلق خطياً بتركيز المادة الفعالة.

المادة الفعالة كهركيميائياً: هي المادة القادرة على الإرجاع أو الأكسدة على سطح المسرى العامل وقد تكون شرجبة أو شرسبة أو جزيئة معتدلة لاعضوية كانت أو عضوية.

تصنيف طرائق الفولط أمبيرومترية:

تقسم طرائق الفولط أمبيرومترية إلى مجموعتين كبيرتين حسب المسرى العامل المعتمد والمساري المعتمدة بكافة طرائق التحليل الفولط أمبيرومترية عادة تكون خاملة ولا تشارك مادة المسرى في العملية المسروية بل يلعب دور الوسيط في نقل الالكترونات بين سطح المسرى والمادة، كما أن الخلية المعتمدة هي خلية كهرليتية أي تستهلك الطاقة الكهربائية أو القدرة المسلطة عليها من منبع خارجي.

أما الخلية المعتمدة في الطرائق الكمونية هي خلية غلفانية تولد القدرة الكهربائية ولا تستهلكها.

أي أن العملية المسروية في الخلية الكهرليتية هي عملية قسرية لا تجري تلقائياً أما في الطريقة الكمونية فإن العملية المسروية تلقائية.

والمجموعتين هما:

1- مقياس البولاروغرافيا (بولاروغرافيا التيار المستمر) **D.C. polarography**

هي طريقة تحليلية كيفية كمية تقوم على تسجيل تيار النفوذ الحدي الناجم عن أكسدة أو إرجاع المواد الفعالة كهركيميائياً على سطح مسرى الزئبق القطار (المسرى العامل) وربطه بتركيز المادة الفعالة. وبالتالي القطب الكاشف (المسرى العامل) هو مسرى الزئبق القطار (المتساقط) أو مسرى الزئبق(ذو القطرة المعلقة.) drop

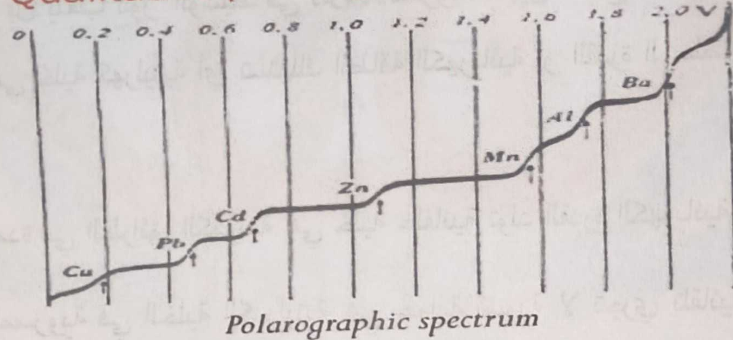
يعتمد الجهاز البولاروغرافيا على تطبيق كمونات محددة حيث يتولد تيار كهربائي شدته تتناسب طرداً مع تركيز المادة الفعالة.

يتم الكشف الكيفي في الطريقة البولاروغرافية من خلال قيمة كمون نصف الموجة البولاروغرافية.

يعرف كمون نصف الموجة البولاروغرافية بأنه قيمة الكمون الذي يصبح عندها التيار مساوياً لنصف قيمته الحدية يرمز له ($E_{1/2}$) وهو قرينة كيفية يميز مادة عن أخرى يتعلق بطبيعة المادة ولا يتعلق بتركيزها كما يتعلق بطبيعة الكهرليت الداعم وتركيزه.

تمكننا هذه الظاهرة من تعيين أكثر من عنصر في عينة واحدة بالطريقة البولاروغرافية في حين يتعذر فصلها بالطريقة الطيفية شريطة ألا تتداخل الأمواج مع بعضها.

مثلاً في حالة كهرليت داعم من (KNO_3) يرجع النحاس أولا يليه الرصاص ثم الكادميوم ثم الزنك أما المعادن القلوية فآخر من يرجع من بين هذه العناصر وبالتالي من موقع الموجة البولاروغرافية نستطيع التنبؤ سلفاً من مدى كهرجابية العنصر المدروس.



Polarographic spectrum

تمتاز هذه الطريقة بحساسية عالية وإمكانية تطبيقها على عينات صيدلانية مباشرة لأنه لا يتأثر بالسواغات. (لا تظهر لها أمواج)

2- طرائق التحليل الفولط متري:

تضم كافة الطرائق التي تنفذ باعتماد المساري العاملة الصلبة حيث تستخدم المعادن النبيلة (Au, pt) والمساري الغرافيتية بالإضافة إلى المساري الغلمية وهي عبارة عن مساري صلبة طليت سطوحها بطبقة من الزئبق للاستفادة من الخصائص الإيجابية للزئبق في إنجاز العديد من العمليات المسروية ويطلق على هذه المجموعة بالطرائق الفولط مترية voltammetric methods.

تقسم الطرائق الفولط مترية إلى:

- الطريقة الحلقية (Cyclic Voltammetry (CV
- الطريقة التراكمية